

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2 0 0 5 年 1 月 1 3 日

出 願 番 号

Application Number:

特 願 2 0 0 5 - 0 0 6 2 5 4

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 5 - 0 0 6 2 5 4

出 願 人

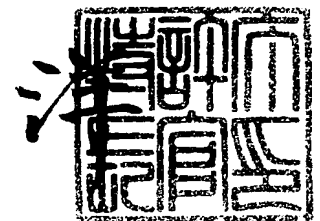
Applicant(s):

日本電信電話株式会社

2 0 0 5 年 8 月 1 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】	特許願
【整理番号】	NTTH166639
【提出日】	平成17年 1月13日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01L 21/00
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
【氏名】	神 好人
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
【氏名】	酒井 英明
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
【氏名】	嶋田 勝
【特許出願人】	
【識別番号】	000004226
【氏名又は名称】	日本電信電話株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100064621
【弁理士】	
【氏名又は名称】	山川 政樹
【電話番号】	03-3580-0961
【選任した代理人】	
【識別番号】	100067138
【弁理士】	
【氏名又は名称】	黒川 弘朗
【選任した代理人】	
【識別番号】	100098394
【弁理士】	
【氏名又は名称】	山川 茂樹
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	006194
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	0205287

【請求項 1】

基板の上に形成された下部電極と、  
この下部電極の上に形成された第 1 絶縁層と、  
この第 1 絶縁層の上に形成された金属酸化物層と、  
この金属酸化物層の上に形成された第 2 絶縁層と  
この第 2 絶縁層の上に形成された上部電極と  
を少なくとも備え、  
前記金属酸化物層は、少なくとも 2 つの金属を含んでいる  
ことを特徴とする金属酸化物層を用いた素子。

【請求項 2】

請求項 1 記載の金属酸化物層を用いた素子において、  
前記金属酸化物層は、前記下部電極と前記上部電極との間に印加された電気信号により  
抵抗値が変化する  
ことを特徴とする金属酸化物層を用いた素子。

【請求項 3】

請求項 2 記載の金属酸化物層を用いた素子において、  
前記金属酸化物層は、  
第 1 電圧値以上の電圧印加により第 1 抵抗値を持つ第 1 状態となり、  
前記第 1 電圧とは極性の異なる第 2 電圧値以下の電圧印加により前記第 1 抵抗値より高  
い第 2 抵抗値を持つ第 2 状態となる  
ことを特徴とする金属酸化物層を用いた素子。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物層を用いた素子において、  
前記基板は導電性材料から構成されたものである  
ことを特徴とする金属酸化物層を用いた素子。

【請求項 5】

請求項 4 記載の金属酸化物層を用いた素子において、  
前記下部電極と前記基板とは同一である  
ことを特徴とする金属酸化物層を用いた素子。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物層を用いた素子において、  
前記下部電極は、前記基板の上に絶縁膜を介して形成されている  
ことを特徴とする金属酸化物層を用いた素子。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物層を用いた素子において、  
前記金属酸化物層は、ペロブスカイト構造，擬イルメナイト構造，タングステン・プロ  
ンズ構造，ピスマス層状構造，及びバイクロイア構造の少なくとも 1 つである  
ことを特徴とする金属酸化物層を用いた素子。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物層を用いた素子において、  
前記金属酸化物層は、ピスマスとチタンと酸素とから構成され、ピスマス層状構造であ  
る  
ことを特徴とする金属酸化物層を用いた素子。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物層を用いた素子において、  
前記金属酸化物層は、少なくとも第 1 金属，及び酸素から構成された基部層と、  
前記第 1 金属，第 2 金属，及び酸素の化学量論的組成の結晶からなり、前記基部層の中  
に分散された複数の微結晶粒と  
を少なくとも備えることを特徴とする金属酸化物層を用いた素子。

【請求項 10】

請求項 9 記載の金属酸化物層を用いた素子において、  
前記基部層は、前記第 1 金属、前記第 2 金属、及び酸素から構成され、化学量論的組成に比較して第 2 金属の組成比が小さい  
ことを特徴とする金属酸化物層を用いた素子。

【請求項 11】

請求項 9 又は 10 記載の金属酸化物層を用いた素子において、  
前記基部層は、前記第 1 金属、前記第 2 金属、及び酸素の柱状結晶を含むことを特徴とする金属酸化物層を用いた素子。

【請求項 12】

請求項 9 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物層を用いた素子において、  
前記金属酸化物層は、  
前記基部層に接して配置され、少なくとも前記第 1 金属、及び酸素から構成され、柱状結晶及び非晶質の少なくとも 1 つである金属酸化物単一層を備える  
ことを特徴とした金属酸化物層を用いた素子。

【請求項 13】

請求項 12 記載の金属酸化物層を用いた素子において、  
前記金属酸化物単一層は、前記第 1 金属、前記第 2 金属、及び酸素の化学量論的組成に比較して第 2 金属の組成比が小さいことを特徴とする金属酸化物層を用いた素子。

【請求項 14】

請求項 12 又は 13 記載の金属酸化物層を用いた素子において、  
前記金属酸化物単一層は、前記微結晶粒を含まないことを特徴とする金属酸化物層を用いた素子。

【請求項 15】

請求項 9 ～ 14 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物層を用いた素子において、  
前記第 1 金属はチタンであり、前記第 2 金属はビスマスであり、前記基部層は、化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む層からなる非晶質状態であることを特徴とする金属酸化物層を用いた素子。

【請求項 16】

請求項 1 ～ 15 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物層を用いた素子において、  
前記第 1 絶縁層及び前記第 2 絶縁層は、タンタルの酸化物を含むことを特徴とする金属酸化物層を用いた素子。

【請求項 17】

請求項 1 ～ 15 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物層を用いた素子において、  
前記第 1 絶縁層及び前記第 2 絶縁層は、五酸化タンタル膜と二酸化シリコン膜とからなる多層膜であることを特徴とする金属酸化物層を用いた素子。

【請求項 18】

基板の上に下部電極層を形成する第 1 工程と、  
前記下部電極層の上に第 1 絶縁層を形成する第 2 工程と、  
所定の組成比で供給された不活性ガスと酸素ガスとからなるプラズマを生成し、少なくとも 2 つの金属から構成されたターゲットに負のバイスを印加して前記プラズマより発生した粒子を前記ターゲットに衝突させてスパッタ現象を起こし、前記ターゲットを構成する材料を前記第 1 絶縁層の上に堆積することで、2 つの前記金属及び酸素から構成された金属酸化物層を前記第 1 絶縁層の上に形成する第 3 工程と、  
前記金属酸化物層の上に第 2 絶縁層を形成する第 4 工程と、  
前記第 2 絶縁層の上に上部電極を形成する第 5 工程と  
を備えることを特徴とする金属酸化物層を用いた素子の製造方法。

【発明の名称】 金属酸化物層を用いた素子及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば強誘電体材料などの金属酸化物層を用いた素子及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

マルチメディア情報化社会の拡大、さらには、ユビキタスサービスの実現に向けた研究開発が盛んに行われている。特に、ネットワーク機器、情報端末に搭載される情報を記録する装置（以下、メモリという）は、重要なキーデバイスである。ユビキタス端末に搭載されるメモリに求められる機能として、高速動作、長期保持期間、耐環境性、低消費電力、さらに、電源を切っても蓄積された情報が消去されない機能、つまり、不揮発性が必須とされている。

【0003】

従来、メモリには、半導体装置が多く用いられてきた。その中の1つとして、DRAM（Dynamic Random Access Memory）が広く使用されている。DRAMの単位記憶素子（以下、メモリセルという）では、1個の蓄積容量と1個のMOSFET（Metal-oxide-semiconductor field effect transistor）からなり、選択されたメモリセルの蓄積容量に蓄えられた電荷の状態に対応する電圧を、ビット線から電気的なデジタル信号の「on」あるいは「off」として取り出すことで、記憶されているデータを読み出す（非特許文献1参照）。

【0004】

しかし、DRAMでは、電源を切ると蓄積容量の状態を維持することが不可能となり、蓄積された情報が消去されてしまう。言い換えると、DRAMは揮発性のメモリ素子である。また、よく知られているように、DRAMでは、データを再び書き込むリフレッシュ動作が必要となり、動作速度が低下するという欠点もある。

【0005】

電源を切ってもデータが揮発しない機能である不揮発性のメモリとしては、ROM（Read only Memory）がよく知られているが、記録されているデータの消去や変更が不可能である。また、書き換え可能な不揮発性のメモリとして、EEPROM（Electrically erasable programmable read only memory）を用いたフラッシュメモリ（Flash memory）が開発されている（特許文献1，非特許文献1，2参照）。フラッシュメモリは、実用的な不揮発性メモリとして、多くの分野で使用されている。

【0006】

代表的なフラッシュメモリのメモリセルは、MOSFETのゲート電極部が、制御ゲート電極と浮遊ゲート電極を有した複数の層からなるスタックゲート（Stack gate）構造となっている。フラッシュメモリでは、浮遊ゲートに蓄積された電荷の量により、MOSFETの閾値が変化することを利用して、データの記録を可能としている。

【0007】

フラッシュメモリのデータの書き込みは、ドレイン領域に高電圧を印加して発生したホットキャリアがゲート絶縁膜のエネルギー障壁を乗り越えることで行う。また、ゲート絶縁膜に高電界を印加してF-N（Fowler-Nordheim）トンネル電流を流すことで、半導体基板から浮遊ゲートに電荷（一般的には電子）を注入することで、データの書き込みが行われる。データの消去は、ゲート絶縁膜に逆方向の高電界を印加することで、浮遊ゲートから電荷を引き抜くことにより行われる。

【0008】

フラッシュメモリは、DRAMのようなリフレッシュ動作が不要な反面、F-Nトンネル現象を用いるために、DRAMに比べてデータの書き込み及び消去に要する時間がけた違いに長くなってしまいうという問題がある。さらに、データの書き込み・消去を繰り返

り、ノード絶縁膜がカビやすくなり、高さ差を凹状にする性反制御がされているといふ問題もある。

#### 【0009】

上述したフラッシュメモリに対し、新たな不揮発性メモリとして、強誘電体の分極を用いた強誘電体メモリ（以下、F e R A M (Ferroelectric RAM) や、強磁性体の磁気抵抗を用いた強磁性体メモリ（以下、M R A M (Magnetoresist RAM) という）などが注目されており、盛んに研究されている。この中で、F e R A M は、既に実用化されていることもあり、諸処の課題を解決できれば、可搬型メモリだけでなくロジックの D R A M も置き換えできると期待されている。

#### 【0010】

強誘電体には、酸化物強誘電体（強誘電体セラミックスとも呼ばれる）とポリフッ化ビニリデン（P V D F）に代表されるような高分子強誘電体、B a M g F<sub>4</sub>などのフッ化物強誘電体がある。酸化物強誘電体とフッ化物強誘電体は、分極を担う原子のわずかな変位によって分極反転が起きる。一方、高分子強誘電体では、共有結合で長く結合した分子鎖のコンフォメーション（結合形態）変化を素過程とする個々の分子鎖の回転によって、分極反転が起きる。

#### 【0011】

酸化物強誘電体は、B a T i O<sub>3</sub>, P b T i O<sub>3</sub>などのペロブスカイト構造（Perovskite）、L i N b O<sub>3</sub>, L i T a O<sub>3</sub>などの擬イルメナイト構造（Pseudo-ilmenite）、P b N b<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, B a<sub>2</sub>N a N b<sub>5</sub>O<sub>15</sub>などのタングステン・ブロンズ（T B）構造（Tungsten-bronze）、S r B i<sub>2</sub>T a<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, B i<sub>4</sub>T i<sub>3</sub>O<sub>12</sub>などのビスマス層状構造（Bismuth layer-structure ferroelectric, BLSF）等、L a<sub>2</sub>T i<sub>2</sub>O<sub>7</sub>などのパイロクロア構造（Pyrochlore）に分類される。

#### 【0012】

また、高分子強誘電体は、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）を始め、フッ化ビニリデン（P D V）と三フッ化エチレンの共重合体のP（V D F／T r E F）などがあり、高分子の重合反応により作製される。強誘電体に関しての詳しくは、非特許文献3を参考されたい。

#### 【0013】

上述した強誘電体材料のうち、F e R A Mには主に酸化物強誘電体が使用される。さらに、酸化物強誘電体の中でよく使用されているのは、ペロブスカイト構造を持つ強誘電体（以下、ペロブスカイト型強誘電体と呼ぶ）の中でもP b（Z r, T i）O<sub>3</sub>（P Z T）で代表される鉛系強誘電体である。しかしながら、鉛含有物や鉛酸化物は、労働安全衛生法により規制される材料であり、生態への影響や環境負荷の増大などが懸念される。このため欧米では、生態学的見知及び公害防止の面から規制対象となりつつある。

#### 【0014】

近年の環境負荷軽減の必然性から、非鉛系（無鉛）で鉛系強誘電体の性能に匹敵する強誘電体材料が世界的に注目されており、この中でも無鉛ペロブスカイト型強誘電体やビスマス層状構造強誘電体（B L S F）が有望とされている。しかし、鉛系強誘電体に比べ分極量が小さく成膜法・加工法ともに課題が多いのも事実である。

#### 【0015】

フラッシュメモリの代わりとして期待されるF e R A Mには、主に、スタック型とF E T型に分類される。スタック型は、1トランジスタ1キャパシタ型F e R A Mとも呼ばれ、この構造から図29に示すようなスタック型キャパシタを持つものと、プレーナ型キャパシタを持つもの、立体型キャパシタを持つものがある。また、スタック型には、1トランジスタ1キャパシタ型F e R A Mやこれを2つ重ねて安定動作化させた2トランジスタ2キャパシタ型F e R A Mがある。

#### 【0016】

図29に示すスタック型のF e R A Mは、半導体基板1601の上に、ソース1602、ドレイン1603、ゲート絶縁膜1604を介して設けられたゲート電極1605より

なるMOSトランジスタを備え、MOSトランジスタのソース領域1602に、上部電極1611、強誘電体からなる誘電体層1612、上部電極1613からなるキャパシタが接続している。図29の例では、ソース電極1606により上記キャパシタがソース1602に接続している。また、ドレイン1603にはドレイン電極1607が接続し、電流計が接続している。

#### 【0017】

これらの構造は、強誘電体からなる誘電体層1612の分極の向きをソースドレイン間（チャンネル1621）に流れる電流として検出することで、「on」あるいは「off」のデータとして取り出す機能を持っている。強誘電体の分極は、電圧を印加してなくても保持できることから不揮発性を有するが、この構造では、データ読み出し時にデータを破壊してしまい、データの再書き込みが必要となり高速性にかけるという問題や、1つの素子の占有する面積が大きいため、高集積化には向かないという欠点がある。

#### 【0018】

上述したスタック型FeRAMに対し、FET型FeRAMは、次世代を担うFeRAMとして期待されている。FET型FeRAMは、1トランジスタ型FeRAMとも呼ばれ、この構造から、MOSFETのゲート電極とチャンネル領域のゲート絶縁膜の代わりに強誘電体膜を配置したMFS（Metal-ferroelectric-semiconductor）型FeRAM、MOSFETのゲート電極の上に強誘電体膜を配置したMFMS（Metal-ferroelectric-metal-insulator-semiconductor）型FeRAM、さらにMOSFETのゲート電極とゲート絶縁膜の間に強誘電体膜を配置した図31に示すようなMFI S（Metal-ferroelectric-insulator-semiconductor）型FeRAMなどの1トランジスタ型FeRAMがある（非特許文献4参照）。

#### 【0019】

図30に示すMFI Sでは、半導体基板1701の上に、ソース1702、ドレイン1703を備え、ソース・ドレイン間に配置されたゲート絶縁膜1704の上に、強誘電体からなる誘電体層1705を備え、誘電体層1705の上にゲート電極1706を備える。ソース1702にはソース電極1707を介してソース電圧が印加され、ドレイン1703にはドレイン電極1708を介して電流計が接続している。

#### 【0020】

これらのFeRAMは、MOSFETの動作に強誘電体の分極を適用させたものであり、分極の状態により、ゲート絶縁膜1704直下の半導体表面にチャンネル1721が形成される場合と、形成されない場合との状態を作り出し、このときのソースドレイン間の電流値を読み取り、電氣的なデジタル信号の「on」あるいは「off」として取り出す機能を持っている。

#### 【0021】

FET型FeRAMでは、動作原理から、データ読み出しを行っても、強誘電体の分極量は変化しないことから非破壊読み出しが可能であり、高速動作が期待されている。また、1トランジスタ1キャパシタ型FeRAMに比べて専有面積も小さくできることから、高集積化に有利である特徴を持つ。しかしながら、実際には、1トランジスタ型FeRAMのうちMFI S型FeRAM（図30）では、強誘電体膜と半導体の間にゲート絶縁膜があるために、強誘電体の分極量を打ち消すような減分極電界が発生する。

#### 【0022】

さらに、上述した構成を実現するためには、一般的に非晶質（アモルファス）である絶縁膜の上に、分極特性と配向性を持つ高品質な高誘電体を成膜することになる。ところが、後に説明する既存の成膜手法を用いては、絶縁膜上に高配向性の強誘電体を形成することが難しかった。このため、従来技術で作製されたMFI S型FeRAMは、減分極電界により分極が持ちこたえることができず、長時間のデータ保持ができなかった。

#### 【0023】

さらに、半導体の上に形成する絶縁膜の品質が乏しい場合、電界により生じるリーク電流によって、強誘電体の分極量がさらに低下してしまう。これらのために、現状のMFI

る型F e R A Mにおいては、メモリとしての動作のリーク保持期間（リーク電圧）が10日程度に留まっており、実用にはほど遠いのが現状である。

#### 【0024】

ところで、MF M I S型F e R A Mにおいては、結晶の金属電極（P tやS r R u O<sub>2</sub>などが一般的）の上に強誘電体を形成できるため、MF I S型F e R A M構造のように絶縁膜の上に強誘電体を形成する必要がなく高品質な成膜ができる。しかしながら、強誘電体は、金属上に対してもいまだ安定した成膜方法が提案されておらず、やはり、半導体上の絶縁膜による減分極電界による分極低下が問題となり長期のメモリ保持が実現されていない。

#### 【0025】

一方、MF S型F e R A Mでは、半導体上の絶縁膜を必要としないために、原理的に減分極電界による分極の低下を回避できる。しかし、ゾルゲル法やM O C V D法などの強誘電体成膜方法では高温の成膜温度が必要となるために、S iなどの半導体表面が酸化又は変質してしまい、界面に酸化膜や欠陥を多く形成してしまう。この結果、半導体と強誘電体との界面に酸化膜（界面酸化膜）が形成されてしまった場合、MF I S型F e R A Mと同様に減分極電界が生じてしまう。

#### 【0026】

界面酸化膜が形成されなくても、界面に欠陥準位を多く形成した場合、電荷蓄積の電荷の影響が大きくなり、正確なメモリ動作ができなくなる。また、形成した強誘電体膜の品質が低い場合、膜中にリーク電流が流れてしまい長期間の分極特性を保持できないことが多く報告されている。

#### 【0027】

上述したF e R A Mなどでは、基体上への酸化物強誘電体の形成が重要である。現在までに様々な形成装置及び種々の薄膜形成方法が試みられている。例えば、ゾルゲル（sol-gel）法と有機金属熱分解（Metal-organic deposition, MOD）を含む化学溶液堆積法（Chemical solution deposition, CSD）、有機金属化学気相堆積法（Metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD又はMOVPE）、パルス・レーザ・デポジション（Pulsed laser deposition, PLD）、液体ミスト化学堆積法（Liquid source misted chemical deposition, LSMCD）、電気泳動堆積法（Electro-phoretic deposition, EPD）、高周波スパッタリング法（rf-sputtering、RFスパッタ法やマグネトロンスパッタ法とも呼ぶ）、E C Rスパッタ法（Electron cyclotron resonance sputtering）などが挙げられる。

#### 【0028】

これらの成膜方法のうち主流となっているのは、ゾルゲル法やMOD法と呼ばれるCSD法である。CSD法は、強誘電体の基材を有機溶媒に溶解し、これを基体に塗布・焼結を繰り返して膜を形成する方法であり、簡便で比較的大面積に強誘電体膜が形成できるのが特徴である。CSD法は、塗布する溶液の組成を制御することで任意の組成を持つ強誘電体膜が形成でき、多くの研究機関から報告がなされている。

#### 【0029】

しかし、塗布する基体によっては濡れ性が悪く形成できないこともあること、形成した膜中に溶液に用いる溶媒が残されてしまい良好な膜質が得られないことなどの問題がある。また、CSD法では、焼結させるための温度を強誘電体膜のキュリー温度よりも高くする必要があるので、温度や雰囲気の影響が大きい場合、良好な特性の膜が全く得られないといった問題を抱える。

#### 【0030】

また、CSD法以外の方法による強誘電体膜の形成も試みられている。例えば、エキシマレーザなどの強力なレーザ光源で強誘電体原料のターゲットをスパッタすることで、良好な膜質の強誘電体膜が形成できるPLD法が注目されている。しかし、この方法では、ターゲット面内においてレーザが照射される部分の面積は非常に小さく、小さな照射面からスパッタされて供給される原料に大きな分布が生じる。このためにPLD法では、基体に形成される強誘電体の膜厚・膜質などに大きな面内分布を生じ、また、同一条件で形成



しても至く、異なる何れになるかと、特許性について入るな問題がある。

#### 【0031】

ただし、この特性は、条件を詳細に検討するのには向いており、この特性を生かして成膜特性を検討する手法としてコンビナトリアル法が注目されている。しかしながら、工業的な観点からは、大面積に再現性よく形成できる手法が必須であり、現在のPLD法は、工業的な使用は困難であるといえる。

#### 【0032】

上述した種々の膜形成方法に対し、強誘電体膜の形成方法としてスパッタリング法（単にスパッタ法ともいう）が注目されている。スパッタ法は、危険度の高いガスや有毒ガスなどを用いることなく、堆積する膜の表面凹凸（表面モフォロジ）が比較的良いなどの理由により、有望な成膜装置・方法の1つになっている。スパッタ法において、化学量論的組成の強誘電体膜を得るための優れた装置・方法として、酸素ガスや窒素ガスを供給し、膜中の酸素や窒素が欠落するのを防止する反応性スパッタ装置・方法が有望である。

#### 【0033】

従来から使用されているRFスパッタ法（従来スパッタ法）において、酸化物強誘電体を堆積するときには、対象となる化合物（焼結体）ターゲットを用いる。しかしながら、従来スパッタ法では、不活性ガスとしてアルゴン、反応性ガスとして酸素を用いて酸化物強誘電体を形成した場合、基板上に形成された強誘電体膜中の酸素が充分に取り込まれずに、良好な膜質の強誘電体を得られないという問題があった。

#### 【0034】

このため、強誘電体を堆積した後に、加熱炉などを用いた酸素中でのアニーリングと呼ばれる加熱処理により、基板上に形成した強誘電体膜の膜質を改善する必要があった。従って、上記従来スパッタ法では、アニーリングという工程が追加され、製造プロセスに煩雑性が増すという問題があった。また、このアニーリング工程では、一定の膜質を得るように制御するため、温度などの条件を厳密に管理する必要があった。加えて、形成する膜の材質によっては、アニーリング処理を行うことができない場合もあった。

#### 【0035】

また、スパッタ膜の膜品質を改善する方法として、電子サイクロトロン共鳴（ECR）によりプラズマを発生させ、このプラズマの発散磁界を利用して作られたプラズマ流を基板に照射し、同時に、ターゲットと接地間に高周波又は負の直流電圧を印加し、上記ECRで発生させたプラズマ流中のイオンをターゲットに引き込み衝突させてスパッタリングし、膜を基板に堆積させるECRスパッタ法がある。

#### 【0036】

従来のスパッタ法では、0.1Pa程度以上のガス圧力でないと安定なプラズマは得られないのに対し、ECRスパッタ法では、安定なECRプラズマが0.01Pa台の圧力で得られる特徴をもつ。また、ECRスパッタ法は、高周波又は負の直流高電圧により、ECRにより生成した粒子をターゲットに当ててスパッタリングを行うため、低い圧力でスパッタリングができる。

#### 【0037】

ECRスパッタ法では、基板にECRプラズマ流とスパッタされた粒子が照射される。ECRプラズマ流中のイオンは、発散磁界により10eVから数10eVのエネルギーを持っている。また、気体が分子流として振る舞う程度の低い圧力でプラズマを生成・輸送しているため、基板に到達するイオンのイオン電流密度も大きく取れる。従って、ECRプラズマ流中のイオンは、スパッタされて基板上に飛来した原料粒子にエネルギーを与えると共に、原料粒子と酸素との結合反応を促進することとなり、堆積した膜の膜質が改善される。

#### 【0038】

ECRスパッタ法では、低い基板温度で高品質の膜が形成できることが特徴となっている。ECRスパッタ法でいかに高品質な薄膜を堆積し得るかは、例えば、特許文献2、特許文献3や、非特許文献5を参照されたい。さらに、ECRスパッタ法は、膜の堆積速度

が比較的に定まっているため、ノード配線膜などの極めし得い膜を、膜厚の制御よく形成するのに適している。また、ECRスパッタ法で堆積した膜の表面モフォロジは、原子スケールのオーダーで平坦である。従って、ECRスパッタ法は、高誘電率ゲート絶縁膜の形成するだけでなく、前述したFeRAMに必要な強誘電体膜の形成や金属電極膜の形成にとって有望な方法であると言える。

#### 【0039】

ECRスパッタ法を用いた強誘電体膜の検討についてもいくつか報告されている。例えば、特許文献4、特許文献5、非特許文献6では、バリウム又はストロンチウムを含む強誘電体の製造について報告している。また、非特許文献7では、 $Ba_2NaNi_5O_{15}$ の製造について報告している。さらに、非特許文献8では、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ の製造について報告している。

#### 【0040】

しかしながら、従来では、ECRスパッタ法を用いても、先人らは従来スパッタ法と同様の方法として捉えた思想により条件を選択し、強誘電体材料からなる膜を形成しようとしていた。このため、従来では、ECRスパッタ法を用いて強誘電体膜を形成しても、FeRAMに適用できる良好な強誘電性を示すことができなかった。さらに、強誘電体膜の形成は、結晶膜の金属電極が形成されている基板を用いてしか実現されていない。

#### 【0041】

上述したようなメモリを取り巻く状況に対し、強誘電体の分極量により半導体の状態を変化させる（チャンネルを形成する）などの効果によりメモリを実現させるのではなく、図31に示すように、半導体基板1801の上部に直接形成した強誘電体層1802の抵抗値を変化させ、結果としてメモリ機能を実現する技術が提案されている（特許文献6参照）。強誘電体層1802の抵抗値の制御は、電極1803と電極1804との間に電圧を印加することで行う。

#### 【0042】

なお、出願人は、本明細書に記載した先行技術文献情報で特定される先行技術文献以外には、本発明に関連する先行技術文献を出願時までに発見するには至らなかった。

【特許文献1】特開平8-031960号公報

【特許文献2】特許第2814416号公報

【特許文献3】特許第2779997号公報

【特許文献4】特開平10-152397号公報

【特許文献5】特開平10-152398号公報

【特許文献6】特開平7-263646号公報

【特許文献7】特開2003-77911号公報

【非特許文献1】サイモン・ジー著、「フィジクス・オブ・セミコンダクター・デバイス」、1981年、(S.M.Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley and Sons, Inc.)

【非特許文献2】舛岡富士雄著、応用物理、73巻、第9号、頁1166、2004年。

【非特許文献3】塩寄忠 監修、「強誘電体材料の開発と応用」、シーエムシー出版

【非特許文献4】猪俣浩一郎、田原修一、有本由弘編、「MRAM技術ー基礎からLSI応用までー」、サイベック

【非特許文献5】天沢他のジャーナルオブバキュームサイエンスアンドテクノロジー、第B17巻、第5号、2222頁、1999年(J. Vac. Sci. Technol., B17, no. 5, 2222(1999)).

【非特許文献6】松岡らのジャーナル・アプライド・フィジクス、第76巻、第3号、1768頁、1994年(J. Appl. Phys., 76(3), 1768, (1994)).

【非特許文献7】渡津らの「粉体及び粉末冶金」、第44号、86頁、1997年

【非特許文献8】増本らのアプライド・フィジクス・レター、第58号、243頁、1991年、(Appl. Phys. Lett., 58, 243, (1991)).

## 【発明が解決しようとする課題】

【0043】

しかしながら、図31に示した特許文献6に提案されている構造は、前述したMF S型F e R A Mのゲート電極直下と同様に、半導体の上に強誘電体層を備える構造となっている。従って、図31に示す素子では、MF S型F e R A Mの製造過程に最大の問題となる半導体上の良質な強誘電体層の形成が困難であるばかりでなく、半導体と強誘電体層との間に半導体酸化物が形成されてしまい、減分極電界の発生や多くの欠陥の発生が特性に大きく影響し、長時間のデータ保持は不可能であることが予想される。実際、図31に示す素子では、2分程度の保持時間しか達成されておらず、1分程度でデータの再書き込みを強いられることになる。

【0044】

図31に示す素子に見られる電流電圧ヒステリシスは、半導体基板1801と強誘電体層1802の界面に発生した欠陥に、電子又はホールが捕獲（トラップ）されるために起きるとされている。このため、特許文献6では、電気伝導に関連するキャリア数が少ない材料が好ましく、半導体基板1801が適しているとしている。しかし、界面欠陥のキャリアトラップ現象を用いているために、捕獲するトラップが多くなれば、トラップの増加に伴うリーク電流によりデータ保持時間は短くなる。これに対し、半導体基板1801の上に界面なく強誘電体層1802を形成し、リーク電流を少なくすれば、キャリアの捕獲は発現せず、メモリの効果はなくなる。これらの矛盾により、図31に示す素子では、長時間のメモリ保持を行うには原理的に不適であるものであった。

【0045】

本発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、より安定に記憶保持が行えるメモリ装置が構成できるなど、強誘電体材料などの金属酸化物層を用いて安定した動作が得られる機能素子を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

【0046】

本発明に係る金属酸化物層を用いた素子は、基板の上に形成された下部電極と、この下部電極の上に形成された所定の膜厚の第1絶縁層と、この第1絶縁層の上に形成された金属酸化物層と、この金属酸化物層層の上に形成された第2絶縁層と、この第2絶縁層の上に形成された上部電極とを少なくとも備え、金属酸化物層は、少なくとも2つの金属を含むものである。このように構成したので、金属酸化物層は、下部電極と上部電極との間に印加された電気信号により抵抗値が変化する。言い換えると、金属酸化物層は、印加される電圧などの電気信号により抵抗値が変化する。この結果、上述した素子では、下部電極と上部電極との間に所定の電圧を印加して金属酸化物層の抵抗値を変化させ、安定な高抵抗モードと低抵抗モードを切り替えれば、2つの異なる状態が得られ、例えば、上部電極に、適当な電圧を印加したときの電流値の測定により、2つの異なる状態が読み取れる。

【0047】

上記金属酸化物層を用いた素子において、金属酸化物層は、第1電圧値以上の電圧印加により第1抵抗値を持つ第1状態となり、第1電圧とは極性の異なる第2電圧値以下の電圧印加により第1抵抗値より低い第2抵抗値を持つ第2状態となる。上記素子において、下部電極は、基板の上に絶縁膜を介して形成されていてもよく、基板は導電性材料から構成されたものであってもよく、この場合、下部電極と基板とは同一であってもよい。また、上記素子において、金属酸化物層は、ペロブスカイト構造、擬イルメナイト構造、タングステン・ブロンズ構造、ピスマス層状構造、及びバイクロイア構造の少なくとも1つであればよく、例えば、金属酸化物層は、ピスマスとチタンと酸素とから構成され、ピスマス層状構造であればよい。

【0048】

本発明に係る金属酸化物層を用いた素子の製造方法は、基板の上に下部電極層を形成する第1工程と、下部電極層の上に第1絶縁層を形成する第2工程と、所定の組成比で供給



すの化合物、さらに、これらを積層した複合膜でのついてもよい。

#### 【0055】

絶縁層104及び絶縁層106は、二酸化シリコン、シリコン酸窒化膜、アルミナ、又は、リチウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウムなどの軽金属から構成された $\text{LiNbO}_3$ などの酸化物、 $\text{LiCaAlF}_6$ 、 $\text{LiSrAlF}_6$ 、 $\text{LiYF}_4$ 、 $\text{LiLuF}_4$ 、 $\text{KMgF}_3$ などのフッ化物から構成されていればよい。また、絶縁層104及び絶縁層106は、スカンジウム、チタン、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ハフニウム、タンタル、及び、ランタン系列を含む遷移金属の酸化物及び窒化物、又は、以上の元素を含むシリケート（金属、シリコン、酸素の三元化合物）、及び、これらの元素を含むアルミネート（金属、アルミニウム、酸素の三元化合物）、さらに、以上の元素を2以上含む酸化物及び窒化物などから構成されていればよい。

#### 【0056】

金属酸化物層105は、少なくとも2つの金属を含む金属酸化物から構成されたものであり、例えば、ペロブスカイト構造を持つ材料、又は、擬イルメナイト構造を持つ材料、さらに、タングステン・ブロンズ構造を持つ材料、ピスマス層状構造を持つ材料、パイロクロア構造を持つ材料から構成されていればよい。

#### 【0057】

詳細には、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 、 $(\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y)(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ 、 $\text{YMnO}_3$ など、 $\text{PbNb}_3\text{O}_6$ 、 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_x/3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 、さらに、一価、二価、三価の少なくとも一種のイオン及びこれらのイオンの組み合わせを表す記号をAとし、四価、五価、六価の少なくとも一種のイオン及びこれらのイオンの組み合わせを示す記号をBとし、酸素を表す記号をOとし、ピスマスを表す記号をBiとし、mを1から5を表す記号としたときに、 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ で表されるピスマス層状構造を持つ金属酸化物（強誘電体など）を用いることができる。

#### 【0058】

$(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ で表されるピスマス層状構造を持つ金属酸化物としては、例えば、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{PbBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{BiO}_4\text{Ta}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ta}_5\text{O}_{18}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ta}_5\text{O}_{18}$ 、 $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ta}_5\text{O}_{18}$ が挙げられる。

#### 【0059】

さらに、ランタン系列から選ばれる少なくとも一種の希土類金属元素を表す記号をLnとし、II族の軽金属（Be、Mgとアルカリ土類金属のCa、Sr、Ba、Ra）から選ばれる少なくとも一種を表す記号をAeとし、III族、IV族、V族、VI族、VII族、VIII族、I族、II族の重金属（遷移金属）から選ばれる少なくとも一種を表す記号をTrとし、酸素を示す記号をOとしたとき、 $\text{Ln}_{1-x}\text{Ae}_x\text{TrO}_3$ 、又は、 $\text{LnAe}_{1-x}\text{Tr}_x\text{O}_3$ で表されるものから、金属酸化物層105を構成してもよい。ただし、xは、固溶限界範囲内で有効な数字を示すものである。

#### 【0060】

なお、金属酸化物層105は、少なくとも2つの金属から構成された金属酸化物から構成されたものであり、一般に強誘電特性を示す場合が多い。しかしながら、膜厚条件などにより強誘電特性を示さない場合もある。

#### 【0061】

図1に示した機能素子の具体例について説明すると、例えば、下部電極層103は、膜厚10nmのルテニウム膜であり、絶縁層104は、五酸化タンタルと二酸化シリコンとの膜厚が5nm程度の多層膜であり、金属酸化物層105は、膜厚40nmの $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜であり、絶縁層106は、膜厚3nmの五酸化タンタル膜であり、上部電極107

は、並かつ構成されたものである。なお、前述したように、基板101及び絶縁層102の構成は、これに限るものではなく、電気特性に影響を及ぼさなければ、他の材料も適当に選択できる。

#### 【0062】

以上で説明した、絶縁層102，下部電極層103，絶縁層104，金属酸化物層105，絶縁層106，及び上部電極107は、具体的な製法は後述するが、図2に示すようなECRスパッタ装置により、金属ターゲットや焼結ターゲットを、アルゴンガス，酸素ガス，窒素ガスからなるECRプラズマ内でスパッタリングして形成すればよい。

#### 【0063】

ここで、図2に示すECRスパッタ装置について説明すると、まず、処理室201とこれに連通するプラズマ生成室202とを備えている。処理室201は、図示していない真空排気装置に連通し、真空排気装置によりプラズマ生成室202とともに内部が真空排気される。

#### 【0064】

処理室201には、膜形成対象の基板101が固定される基板ホルダ204が設けられている。基板ホルダ204は、図示しない回転機構により所望の角度に傾斜し、かつ回転可能とされている。基板ホルダ204を傾斜して回転させることで、堆積させる材料による膜の面内均一性と段差被覆性とを向上させることが可能となる。また、処理室201内のプラズマ生成室202からのプラズマが導入される開口領域において、開口領域を取り巻くようにリング状のターゲット205が備えられている。

#### 【0065】

ターゲット205は、絶縁体からなる容器205a内に載置され、内側の面が処理室201内に露出している。また、ターゲット205には、マッチングユニット221を介して高周波電源222が接続され、例えば、13.56MHzの高周波が印加可能とされている。ターゲット205が導電性材料の場合、直流を印加するようにしても良い。なお、ターゲット205は、上面から見た状態で、円形状だけでなく、多角形状態であっても良い。

#### 【0066】

プラズマ生成室202は、真空導波管206に連通し、真空導波管206は、石英窓207を介して導波管208に接続されている。導波管208は、図示していないマイクロ波発生部に連通している。また、プラズマ生成室202の周囲及びプラズマ生成室202の上部には、磁気コイル（磁場形成手段）210が備えられている。これら、マイクロ波発生部、導波管208，石英窓207，真空導波管206により、マイクロ波供給手段が構成されている。なお、導波管208の途中に、モード変換器が設けられている構成もある。

#### 【0067】

図2のECRスパッタ装置の動作例について説明すると、まず、処理室201及びプラズマ生成室202内を真空排気して内部の圧力を $10^{-5}$ ～ $10^{-4}$ Paとした後、不活性ガス導入部211より不活性ガスであるアルゴンガスを導入し、また、反応性ガス導入部212より反応性ガスを導入し、プラズマ生成室202内を例えば $10^{-3}$ ～ $10^{-2}$ Pa程度の圧力にする。この状態で、磁気コイル210よりプラズマ生成室202内に0.0875T（テスラ）の磁場を発生させた後、導波管208，石英窓207を介してプラズマ生成室202内に2.45GHzのマイクロ波を導入し、電子サイクロトロン共鳴（ECR）プラズマを発生させる。なお、1T＝10000ガウスである。

#### 【0068】

ECRプラズマは、磁気コイル210からの発散磁場により、基板ホルダ204の方向にプラズマ流を形成する。生成されたECRプラズマのうち、電子は磁気コイル210で形成される発散磁場によりターゲット205の中を貫通して基板101の側に引き出され、基板101の表面に照射される。このとき同時に、ECRプラズマ中のプラスイオンが、電子による負電荷を中和するように、すなわち、電界を弱めるように基板101側に引

は山で、成長している層の表面に照射される。このように目標物が照射される間に、プラズマの一部は電子と結合して中性粒子となる。

#### 【0069】

なお、図2の薄膜形成装置では、図示していないマイクロ波発生部より供給されたマイクロ波電力を、導波管208において一旦分岐し、プラズマ生成室202上部の真空導波管206に、プラズマ生成室202の側方から石英窓207を介して結合させている。このようにすることで、石英窓207に対するターゲット205からの飛散粒子の付着が、防げるようになり、ランニングタイムを大幅に改善できるようになる。また、処理対象の基板とターゲット205との間にシャッターなどを設け、基板に対する原料の到達を制御するようにしてもよい。

#### 【0070】

次に、図1にした機能素子の製造方法例について、図3を用いて説明する。まず、図3(a)に示すように、主表面が面方位(100)で抵抗率が $1\sim 2\Omega\cdot\text{cm}$ のp形のシリコンからなる基板101を用意し、基板101の表面を硫酸と過酸化水素水の混合液と純水と希フッ化水素水とにより洗浄し、このあと乾燥させる。

#### 【0071】

ついで、洗浄・乾燥した基板101の上に、絶縁層102が形成された状態とする。絶縁層102の形成では、上述したECRスパッタ装置を用い、処理室201内の基板ホルダ204に基板101を固定し、ターゲット205として純シリコン(Si)を用い、プラズマガスとしてアルゴン(Ar)と酸素ガスをを用いたECRスパッタ法により、基板101の上に、表面を覆う程度にSi-O分子によるメタルモードの絶縁層102を形成する。

#### 【0072】

図2に示すECRスパッタ法において、まず、プラズマ生成室202内を $10^{-5}\sim 10^{-4}\text{Pa}$ 台の高真空状態に真空排気した後、プラズマ生成室202内に、不活性ガス導入部211より、例えば希ガスであるArガスを流量20sccm程度で導入し、プラズマ生成室202の内部を例えば $10^{-3}\sim 10^{-2}\text{Pa}$ 台の圧力に設定する。なお、sccmは流量の単位あり、 $0^\circ\text{C}\cdot 1\text{気圧}$ の流体が1分間に $1\text{cm}^3$ 流れることを示す。

#### 【0073】

また、プラズマ生成室202には、磁気コイル210にコイル電流を例えば28Aを供給することで電子サイクロトロン共鳴条件の磁場を与える。例えば、プラズマ生成室202内の磁束密度が87.5mT(テスラ)程度の状態とする。

#### 【0074】

加えて、図示していないマイクロ波発生部より、例えば2.45GHzのマイクロ波(例えば500W)を供給し、これを導波管208、石英窓207、真空導波管206を介してプラズマ生成室202の内部に導入し、このマイクロ波の導入により、プラズマ生成室202にArのプラズマが生成された状態とする。

#### 【0075】

上述したことにより生成されたプラズマは、磁気コイル210の発散磁場によりプラズマ生成室202より処理室201の側に放出される。また、プラズマ生成室202の出口に配置されたターゲット205に、高周波電源222より高周波電力(例えば500W)を供給する。このことにより、ターゲット205にAr粒子が衝突してスパッタリング現象が起これ、Si粒子がターゲット205より飛び出す。

#### 【0076】

この状態とされた後、ターゲット205と基板101との間の図示しないシャッターを開放すると、ターゲット205より飛び出したSi粒子は、プラズマ生成室202より放出されたプラズマ、及び、反応性ガス導入部212より導入されてプラズマにより活性化された酸素ガスと共に基板101の表面に到達し、活性化された酸素により酸化され二酸化シリコンとなる。

#### 【0077】

以上のことにより、基板101上に一酸化シリコンが形成される例は1000Å程度の膜厚の絶縁層102が形成された状態とすることができる(図3(a))。所定の膜厚まで形成した後、前述したシャッターを閉じた状態としてスパッタされた原料が基板101に到達しないようにすることで、成膜を停止する。この後、マイクロ波電力の供給を停止するなどによりプラズマ照射を停止し、各ガスの供給を停止し、基板温度が所定の値にまで低下した処理室201の内部圧力を上昇させて大気圧程度とした後、処理室201の内部より成膜された基板101を搬出する。

#### 【0078】

なお、絶縁層102は、この後に形成する下部電極層103と上部電極107に電圧を印加した時に、基板101に電圧が洩れて、所望の電気的特性に影響することがないように絶縁を図るものである。例えば、シリコン基板の表面を熱酸化法により酸化することで形成した酸化シリコン膜を絶縁層102として用いるようにしてもよい。絶縁層102は、絶縁性が保てればよく、酸化シリコン以外の他の絶縁材料から構成してもよく、また、絶縁層102の膜厚は、100nmに限らず、これより薄くてもよく厚くてもよい。絶縁層102は、上述したECRスパッタによる膜の形成では、基板101に対して加熱はしていないが、基板101を加熱しながら膜の形成を行ってもよい。さらに、シリコンからなる基板101の表面を熱酸化法により酸化することで、酸化シリコンからなる絶縁層102が形成されるようにしてもよい。

#### 【0079】

以上のようにして絶縁層102を形成した後、基板101を装置内より大気中に搬出し、ついで、ターゲット205として純ルテニウム(Ru)を用いた図2同様のECRスパッタ装置の基板ホルダ204に、基板101を固定する。引き続いて、プラズマガスとしてアルゴン(Ar)とキセノン(Xe)を用いたECRスパッタ法により、図3(b)に示すように、絶縁層102の上に、表面を覆う程度にRu膜を形成することで、下部電極層103が形成された状態とする。

#### 【0080】

Ru膜の形成について詳述すると、Ruからなるターゲット205を用いた図2に示すECRスパッタ装置において、まず、基板101を例えば400℃程度に加熱し、ついで、プラズマ生成室202内に、不活性ガス導入部211より、例えば流量7sccmで希ガスであるArガスを導入し、例えば流量5sccmでXeガスを導入し、プラズマ生成室202の内部を、例えば $10^{-3} \sim 10^{-2}$ Pa台の圧力に設定する。また、プラズマ生成室202には、磁気コイル210にコイル電流を例えば26Aを供給することで電子サイクロトロン共鳴条件の磁場を与える。

#### 【0081】

加えて、図示していないマイクロ波発生部より、例えば2.45GHzのマイクロ波(例えば500W)を供給し、これを導波管208、石英窓207、真空導波管を介してプラズマ生成室202内に導入し、この上記マイクロ波の導入により、プラズマ生成室202にArとXeのプラズマが生成した状態とする。生成されたプラズマは、磁気コイル210の発散磁場によりプラズマ生成室202より処理室201側に放出される。また、プラズマ生成室202の出口に配置されたターゲット205に、高周波電極供給部より高周波電力(例えば500W)を供給する。このことにより、ターゲット205にAr粒子が衝突してスパッタリング現象が起こり、Ru粒子がターゲット205より飛び出す。ターゲット205より飛び出したRu粒子は、基板101の絶縁層102表面に到達し堆積する。

#### 【0082】

以上のことにより、絶縁層102の上に、例えば10nm程度の膜厚の下部電極層103が形成された状態が得られる(図3(b))。下部電極層103は、この後に形成する上部電極107との間に電圧を印加した時に、金属酸化物層105と絶縁層104に電圧が印加できるようにするものである。従って、導電性が持てればルテニウム以外から下部電極層103を構成してもよく、また、膜厚も10nmに限るものではなく、これより厚



### 【0083】

ところで、上述したようにE C Rスパッタ法によりR uの膜を形成するときに、基板101を400℃に加熱したが、加熱しなくても良い。ただし、加熱を行わない場合、ルテニウムの二酸化シリコンへの密着性が低下するため、剥がれが生じる恐れがあり、これを防ぐために、基板を加熱して膜を形成する方が望ましい。以上のようにして所望の膜厚にR uを堆積した後、シャッターを閉じることなどにより成膜を停止し、マイクロ波電力の供給を停止してプラズマ照射を停止するなどの終了処理をすれば、基板101が搬出可能となる。

### 【0084】

以上のようにして下部電極層103を形成した後、基板101を装置内より大気中に搬出し、ついで、ターゲット205として純タンタル(T a)を用いた図2同様のE C Rスパッタ装置の基板ホルダ204に、基板101を固定する。引き続いて、プラズマガスとしてアルゴン(A r)と酸素ガスとを用いたE C Rスパッタ法により、図3(c)に示すように、下部電極層103の上に、表面を覆う程度に、絶縁層104が形成された状態とする。以下に説明するように、T a-O分子によるメタルモード膜を形成し、絶縁層104とする。

### 【0085】

T a-O分子によるメタルモード膜の形成について詳述すると、タンタルからなるターゲット205を用いた図2に示すE C Rスパッタ装置において、まず、プラズマ生成室202の内部を $10^{-5}$ ~ $10^{-4}$ P a台の高真空状態に真空排気した後、プラズマ生成室202内に、不活性ガス導入部211より、例えば流量25sccmで希ガスであるA rガスを導入し、例えば $10^{-3}$ ~ $10^{-2}$ P a台の圧力に設定する。また、プラズマ生成室202には、磁気コイル210にコイル電流を例えば27Aを供給することで電子サイクロトロン共鳴条件の磁場を与える。

### 【0086】

加えて、図示していないマイクロ波発生部より、例えば2.45GHzのマイクロ波(例えば500W)を供給し、これを導波管208、石英窓207、真空導波管206を介してプラズマ生成室202内に導入し、このマイクロ波の導入により、プラズマ生成室202にA rのプラズマが生成された状態とする。生成されたプラズマは、磁気コイル210の発散磁場によりプラズマ生成室202より処理室201の側に放出される。また、プラズマ生成室202の出口に配置されたターゲット205に、高周波電極供給部より高周波電力(例えば500W)を供給する。このことにより、ターゲット205にA r粒子が衝突してスパッタリング現象を起こし、T a粒子がターゲット205より飛び出す。

### 【0087】

ターゲット205より飛び出したT a粒子は、プラズマ生成室202より放出されたプラズマ、及び反応性ガス導入部212より導入されてプラズマにより活性化された酸素ガスと共に基板101の下部電極層103表面に到達し、活性化された酸素により酸化されて五酸化タンタルとなる。

### 【0088】

以上のことにより、まず、下部電極層103の上に五酸化タンタル膜を形成する。続いて、図3(a)を用いて説明した二酸化シリコンの堆積と同様に、純シリコンからなるターゲット205を用いたE C Rスパッタ法により、上記五酸化タンタル膜の上に二酸化シリコン膜が形成された状態とする。上述した五酸化タンタル膜と二酸化シリコン膜の形成工程を繰り返し、五酸化タンタル膜と二酸化シリコン膜との多層膜を例えば、5nm程度形成することで、絶縁層104が得られる(図3(d))。

### 【0089】

なお、五酸化タンタル膜と二酸化シリコン膜からなる絶縁層104は、金属酸化物層105に電圧を印加した時に、金属酸化物層105に印加される電圧を制御するために用いる。従って、金属酸化物層105に印加される電圧を制御することができれば、五酸化タ

ンノル族と一酸化シロニル族の多層構造以外が絶縁層104を構成してもよい、半層から構成してもよい。また、膜厚も、5 nmに限るものではない。なお、上述したECRスパッタ法では、基板101に対して加熱はしていないが、加熱しても良い。

#### 【0090】

以上のようにして絶縁層104を形成した後、基板101を装置内より大気中に搬出し、ついで、ターゲット205としてBiとTiの割合が4：3の焼結体（Bi-Ti-O）を用いた図2同様のECRスパッタ装置の基板ホルダ204に、基板101を固定する。引き続いて、プラズマガスとしてアルゴン（Ar）と酸素ガスとを用いたECRスパッタ法により、図3（d）に示すように、絶縁層104の上に、表面を覆う程度に、金属酸化物層105が形成された状態とする。

#### 【0091】

金属酸化物層105の形成について詳述すると、Bi-Ti-Oからなるターゲット205を用いた図2に示すECRスパッタ装置において、まず、処理室201及びプラズマ生成室202内を真空排気して内部の圧力を $10^{-5} \sim 10^{-4}$  Paとした後、基板101が300～700℃に加熱された状態とし、ついで、プラズマ生成室202内に、不活性ガス導入部211より、例えば流量20 sccmで希ガスであるArガスを導入し、例えば $10^{-3} \sim 10^{-2}$  Pa台の圧力に設定する。また、プラズマ生成室202には、磁気コイル210にコイル電流を例えば27 Aを供給することで電子サイクロトロン共鳴条件の磁場を与える。

#### 【0092】

加えて、図示していないマイクロ波発生部より、例えば2.45 GHzのマイクロ波（例えば500 W）を供給し、これを導波管208、石英窓207、真空導波管206を介してプラズマ生成室202内に導入し、このマイクロ波の導入により、プラズマ生成室202にプラズマが生成された状態とする。生成されたプラズマは、磁気コイル210の発散磁場によりプラズマ生成室202より処理室201側に放出される。また、プラズマ生成室202の出口に配置されたターゲット205に、高周波電極供給部より高周波電力（例えば500 W）を供給する。このことにより、ターゲット205にAr粒子が衝突してスパッタリング現象を起こし、Bi粒子とTi粒子がターゲット205より飛び出す。

#### 【0093】

ターゲット205より飛び出したBi粒子とTi粒子は、プラズマ生成室202より放出されたプラズマ、及び、反応性ガス導入部212より導入されてプラズマにより活性化された酸素ガスと共に、絶縁層104の表面に到達し、活性化された酸素により酸化される。酸素（O<sub>2</sub>）ガスは、反応性ガス導入部212より例えば流量1 sccm程度で導入されればよい。ターゲット205は焼結体であり、酸素が含まれるが、酸素を供給することにより膜中の酸素不足を防ぐことができる。

#### 【0094】

以上に説明したECRスパッタ法による膜の形成で、例えば、膜厚40 nm程度の金属酸化物層105が形成された状態が得られる（図3（d））。この後、前述と同様にすることで終了処理をし、基板が搬出可能な状態とする。

#### 【0095】

以上のようにして金属酸化物層105が形成された後、基板101を装置内より大気中に搬出し、ついで、ターゲット205として純タンタル（Ta）を用いた図2同様のECRスパッタ装置の基板ホルダ204に、基板101を固定する。引き続いて、プラズマガスとしてアルゴンを用い、加えて酸素ガスを反応ガスとして用いたECRスパッタ法により、図3（e）に示すように、金属酸化物層105の上に、表面を覆う程度に五酸化タンタル膜を形成することで、絶縁層106が形成された状態とする。五酸化タンタル膜は、以降に示すように、Ta-O分子によるメタルモード膜の状態とする。

#### 【0096】

Ta-O分子によるメタルモード膜の形成について詳述すると、タンタルからなるターゲット205を用いた図2に示すECRスパッタ装置において、まず、プラズマ生成室2

の内部を $1.0 \times 10^{-3}$  Paの同真空状態に真空排気した後、ノゾヘマ生成室202内に、不活性ガス導入部211より、例えば流量25 sccmでArガスを導入し、例えば $1.0 \times 10^{-3}$ ~ $1.0 \times 10^{-2}$  Paの圧力に設定する。また、プラズマ生成室202には、磁気コイル210にコイル電流を例えば27 Aを供給することで電子サイクロトロン共鳴条件の磁場を与える。

#### 【0097】

加えて、図示していないマイクロ波発生部より、例えば2.45 GHzのマイクロ波（例えば500 W）を供給し、これを導波管208、石英窓207、真空導波管206を介してプラズマ生成室202内に導入し、このマイクロ波の導入により、プラズマ生成室202にArのプラズマが生成された状態とする。生成されたプラズマは、磁気コイル210の発散磁場によりプラズマ生成室202より処理室201の側に放出される。また、プラズマ生成室202の出口に配置されたターゲット205に、高周波電極供給部より高周波電力（例えば500 W）を供給する。このことにより、ターゲット205にAr粒子が衝突してスパッタリング現象を起こし、Ta粒子がターゲット205より飛び出す。

#### 【0098】

ターゲット205より飛び出したTa粒子は、プラズマ生成室202より放出されたプラズマ、及び反応性ガス導入部212より導入されてプラズマにより活性化された酸素ガスと共に基板101の下部電極層103表面に到達し、活性化された酸素により酸化されて五酸化タンタルとなる。

#### 【0099】

以上のことにより、金属酸化物層105の上に膜厚3 nm程度に五酸化タンタル膜を形成することで、図3（e）に示すように、絶縁層106が形成された状態が得られる。五酸化タンタルからなる絶縁層106は、金属酸化物層105に電圧を印加した時に、金属酸化物層105に印加される電圧を制御するために用いる。従って、金属酸化物層105に印加される電圧を制御することができれば、五酸化タンタル以外から絶縁層106を構成してもよく、単層から構成してもよい。また、膜厚も、3 nmに限るものではない。

#### 【0100】

なお、上述したECRスパッタ法では、基板101に対して加熱はしていないが、加熱しても良い。また、形成した絶縁層106の表面に不活性ガスと反応性ガスのECRプラズマを照射し、特性を改善するようにしてもよい。これらに用いる反応性ガスとしては、酸素ガス、窒素ガス、フッ素ガス、及び水素ガスを用いることができる。また、この膜質の改善は、絶縁層104や金属酸化物層105にも適用可能である。

#### 【0101】

次に、図3（f）に示すように、絶縁層106の上に、所定の面積のAuからなる上部電極107が形成された状態とすることで、少なくとも2つの金属を含む金属酸化物層を用いた素子が得られる。上部電極107は、よく知られたリフトオフ法と抵抗加熱真空蒸着法による金の堆積とにより形成できる。なお、上部電極107は、例えば、Ru、Pt、TiNなどの他の金属材料や導電性材料を用いるようにしてもよい。なお、Ptを用いた場合、密着性が悪く剥離する可能性があるので、加熱による成膜を行うことや、Ti-Pt-Auなどの剥離し難い構造とし、フォトリソグラフィやリフトオフ処理などのパターニング処理をして所定の面積を持つ電極として形成する必要がある。

#### 【0102】

ここで、本実施の形態によれば、絶縁層104が形成されている状態で、この上に金属酸化物層105を形成するようにした。この結果、上述したECRスパッタ法による金属酸化物層105の形成において、下層の金属膜の表面や金属酸化物層105の表面のモフォロジを劣化させることない。例えば、下層が金属材料などのように酸化される状態であると、上述した金属酸化物層105の形成では、下層の表面が部分的に酸化され、モフォロジが劣化する場合がある。これに対し、本実施の形態によれば、下層の表面のモフォロジがよい状態で、金属酸化物層105が形成でき、より品質の高い金属酸化物層105が得られる。

次に、ECRスパッタ法により形成される $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ からなる金属酸化物層105の特性について、より詳細に説明する。発明者らは、ECRスパッタ法を用いた $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜の形成について注意深く観察を繰り返すことで、温度と導入する酸素流量によって、形成される $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜の組成が制御できることを見いだした。図4は、ECRスパッタ法を用いて $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を成膜した場合の、導入した酸素流量に対する成膜速度の変化を示した特性図である。図4は、基板に単結晶シリコンを用い、基板温度を $420^\circ\text{C}$ とした条件の結果である。

## 【 0 1 0 4 】

図4より、酸素流量が $0\sim0.5\text{ sccm}$ と小さいとき、酸素流量が $0.5\sim0.8\text{ sccm}$ の時、酸素流量が $0.8\text{ sccm}$ 以降の時の領域に分かれることがわかる。この特性について、高周波誘導結合プラズマ発光(ICP)分析と断面透過型電子顕微鏡の観察を実施し、成膜された膜を詳細に調べた。調査の結果、酸素流量が $0\sim0.5\text{ sccm}$ と小さい時には、ターゲット205に $\text{Bi}-\text{Ti}-\text{O}$ の焼結ターゲットを使用しているのにも拘わらず、 $\text{Bi}$ がほとんど含まれない $\text{Ti}-\text{O}$ が主成分の結晶膜が形成されていることが判明した。この酸素領域を酸素領域Aとする。

## 【 0 1 0 5 】

また、酸素流量が $0.8\sim3\text{ sccm}$ 程度の場合は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成の微結晶又は柱状結晶で成膜していることが判明した。この酸素領域を酸素領域Cとする。

## 【 0 1 0 6 】

さらに、酸素流量が $3\text{ sccm}$ 以上の場合には、 $\text{Bi}$ の割合が多い膜となり、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成からずれてしまうことが判明した。この酸素領域を酸素領域Dとする。

## 【 0 1 0 7 】

さらにまた、酸素流量が $0.5\sim0.8\text{ sccm}$ の場合は、酸素領域Aの膜と酸素領域Cの中間的な、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む金属酸化物単一層と、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む基部層とから構成され、基部層の中に $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶からなる粒径 $3\sim15\text{ nm}$ 程度の複数の微結晶粒が分散している状態が確認されている。基部層は、非晶質の状態である。これらの酸素領域を酸素領域Bとする。

## 【 0 1 0 8 】

これらの供給する酸素に対して、4つの領域に分かれて、組成変化することは今まで知られておらず、ECRスパッタ法で $\text{Bi}-\text{Ti}-\text{O}$ の焼結ターゲットを用いて $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を成膜した場合の特徴的な成膜特性であるといえる。この領域を把握した上で、成膜を制御することで所望の組成と膜質の膜が得られることになる。さらに別の厳密な測定結果より、強誘電性を明らかに示すのは、化学量論的組成が実現できている酸素領域Cであることが判明した。

## 【 0 1 0 9 】

次に、図4中の酸素領域A内の $\alpha$ 、酸素領域B内の $\beta$ 、酸素領域C内の $\gamma$ の酸素流量条件で作製したピスマスチタン酸化物薄膜(金属酸化物層105)の状態について、図5を用いて説明する。図5は、作製した薄膜の断面を透過型電子顕微鏡で観察した結果を示している。図5において、(a)、(b)、(c)、(d)は、顕微鏡写真であり、(a')、(b')、(c')、(d')は、各々の状態を模式的に示した模式図である。まず、酸素流量を0とした条件 $\alpha$ では、図5(a)及び図5(a')に示すように、膜全体が柱状結晶から構成されている。条件 $\alpha$ で作製した薄膜の元素の組成状態をEDS(エネルギー分散型X線分光)法で分析すると、ピスマスが含まれておらず、この膜は、酸化チタンであることがわかる。

## 【 0 1 1 0 】

次に、酸素流量を $0.5\text{ sccm}$ とした条件 $\beta$ では、図5(b)及び図5(b')に示すように、作製した薄膜(金属酸化物層105)は2層に分離しており、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化

子量論的組成に比較して過剰なチタンを含む基部層151とから構成され、基部層151の中に $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶からなる粒径3~15 nm程度の複数の微結晶粒152が分散している状態が確認される。基部層151は、非晶質の状態となっている。

#### 【0111】

次に、酸素流量を1 sccmとした条件では、図5(c)及び図5(c')に示すように、基部層151の中に微結晶粒152が分散している状態が確認される。ただし、基部層151は、ほぼピスマスが存在していない状態となっている。以上に示した状態は、成膜時の温度条件が420℃である。なお、図5(d)及び図5(d')は、酸素流量を1 sccmとした条件で作製した膜の観察結果であるが、以降に説明するように、膜形成時の温度条件が異なる。

#### 【0112】

ECRスパッタ法での $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜の特徴は、成膜温度にも関係する。図6は、基板温度に対する成膜速度と屈折率の変化を示したものである。この図には、図4に示した酸素領域Aと酸素領域Cと酸素領域Dに相当する酸素流量の成膜速度と屈折率の変化が示してある。図より、温度に対して成膜速度と屈折率のともに変化することがわかる。

#### 【0113】

まず、屈折率に注目すると、酸素領域A、酸素領域C、酸素領域Dのいずれの領域に関して同様の振る舞いを示すことがわかる。具体的には、約250℃程度までの低温領域では、屈折率は約2.6と小さくアモルファス的な特性を示している。300℃から600℃での中間的な温度領域では、屈折率は、約2.6と論文などで報告されているバルクに近い値となり、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶化が進んでいることがわかる。これらの数値に関しては、例えば、山口らのジャパニーズ・ジャーナル・アブライド・フィジクス、第37号、5166頁、1998年、(Jpn. J. Appl. Phys., 37, 5166(1998).)などを参考にしたい。

#### 【0114】

しかし、約600℃を超える温度領域では、屈折率が大きくなり表面モフォロジ(表面凹凸)が大きくなってしまい結晶性が変化しているものと思われる。この温度は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のキュリー温度である675℃よりも低いが、成膜している基板表面にECRプラズマが照射されることでエネルギーが供給され、基板温度が上昇して酸素欠損などの結晶性の悪化が発生しているとすれば、上述した結果に矛盾はないものとする。成膜速度の温度依存性についてみると、各酸素領域は、同じ傾向の振る舞いを示すことがわかる。具体的には、約200℃までは、温度と共に成膜速度が上昇する。しかし、約200℃から300℃の領域で、急激に成膜速度が低下する。

#### 【0115】

約300℃に達すると成膜速度は600℃まで一定となる。この時の各酸素領域における成膜速度は、酸素領域Aが約1.5 nm/min、酸素領域Cが約3 nm/min、酸素領域Dが約2.5 nm/minであった。以上の結果から、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶膜の成膜に適した温度は、屈折率がバルクに近くなり、成膜速度が一定となる領域であり、上述の結果からは、300℃から600℃の温度領域となる。

#### 【0116】

上述した成膜時の温度条件により、金属酸化物層の状態は変化し、図5(c)に示した状態となる酸素流量条件で、成膜温度条件を450℃と高くすると、図5(d)及び図5(d')に示すように、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の柱状結晶からなる寸法(グレインサイズ)20~40 nm程度の複数の柱状結晶部153の中に、微結晶粒152が観察されるようになる。この状態では、柱状結晶部153が、図5(c)及び図5(c')に示す基部層151に対応している。なお、図5に示すいずれの膜においても、XRD(X線回折法)測定では、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の(117)軸のピークが観測される。また、前述した透過型電子顕微鏡の観察において、微結晶粒152に対する電子線回折により、微結晶粒152は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の(117)面を持つことが確認されている。

一般に、強誘電性を示す材料では、キュリー温度以上では結晶性が保てなくなり、強誘電性が発現されなくなる。例えば、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ などのBiとチタンと酸素とから構成される強誘電材料では、キュリー温度が $675^\circ\text{C}$ 付近である。このため、上述した温度の $600^\circ\text{C}$ に近い温度以上になると、ECRプラズマから与えられるエネルギーも加算され、酸素欠損などが起こりやすくなるため、結晶性が悪化し、強誘電性が発現され難くなるものと考えられる。言い換えると、金属酸化物層105の形成においては、基板温度の条件を、形成している膜の屈折率が急激に大きくなって一定の値を示す温度以上で、かつ、金属酸化物層のキュリー温度以下とすれば、より結晶性がよい状態が得られることになる。実験の結果によれば、金属酸化物層105が、最も良好な強誘電性を示す上記温度条件は、 $450^\circ\text{C}$ であった。

#### 【0118】

また、上述したような条件で成膜した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜は、 $100\text{nm}$ 程度の厚さにすると $2\text{MV}/\text{cm}$ を超える十分な電気耐圧性を示すことも確認できた。以上に説明したように、ECRスパッタを用い、図4や図6で示される範囲内で強誘電体材料などの金属酸化物材料からなる膜を形成することにより、膜の組成と特性を制御することが可能となる。

#### 【0119】

ところで、金属酸化物層105は、図7に示す状態も観察されている。図7に示す金属酸化物層105は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む金属酸化物単一層154と、複数の微結晶粒152が分散している基部層151との積層構造である。図7に示す状態も、図5に示す状態と同様に、透過型電子顕微鏡の観察により確認されている。上述した各金属酸化物層の状態は、形成される下層の状態や、成膜温度、成膜時の酸素流量により変化し、例えば、金属材料からなる下地の上では、酸素流量が図3に示す $\beta$ 条件の場合、図5(b)もしくは図7に示す状態となることが確認されている。

#### 【0120】

上述したように、微結晶粒が観察される成膜条件の範囲において、基部層が非晶質の状態の場合と柱状結晶が観察される場合とが存在するが、いずれにおいても、微結晶粒の状態には変化がなく、観察される微結晶粒は、寸法が $3\sim 15\text{nm}$ 程度となっている。このように、微結晶粒が観察される状態の金属酸化物層において、以降に説明するように、低抵抗状態と高抵抗状態の2つの安定状態が存在し、図5(a)及び図5(a')に示す状態の薄膜では、以降に説明する2つの安定状態が得られない。

#### 【0121】

従って、図5(b)～図5(d')、及び図7に示す状態となっている金属酸化物層によれば、以降に説明するように、メモリ素子などの2つの状態が保持される機能素子を実現することが可能となる。この特性は、上述したECRスパッタにより膜を形成する場合、図4の酸素領域B、Cの条件で形成した膜に得られていることになる。また、図6に示した成膜温度条件に着目すると、上記特性は、成膜速度が低下して安定し、かつ屈折率が上昇して2.6程度に安定する範囲の温度条件で、以降に説明する特性の薄膜が形成でき、メモリ素子などの2つの状態が保持される機能素子を実現することが可能となる。

#### 【0122】

なお、上述では、ピスマスとチタンとの2元金属からなる酸化物を例に説明したが、2つの状態が保持されるようになる特性は、少なくとも2つの金属と酸素とから構成されている他の金属酸化物層においても得られるものと考えられる。少なくとも2つの金属と酸素とから構成され、いずれかの金属が化学量論的な組成に比較して少ない状態となっている層の中に、化学量論的な組成の複数の微結晶粒が分散している状態であれば、以降に説明する特性が発現するものと考えられる。

#### 【0123】

例えば、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、

LaNbO<sub>3</sub>、LaTaO<sub>3</sub>、LaNbO<sub>3</sub>O<sub>6</sub>、LaTaO<sub>3</sub>O<sub>6</sub>、La<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、La<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、(Bi, La)<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>、SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>などの金属酸化物層であっても、いずれかの金属が化学量論的な組成に比較して少ない状態となっている層の中に、化学量論的な組成の複数の微結晶粒が分散している状態であれば、以降に説明する作用効果が得られるものと考えられる。また、例えばビスマスとチタンとの2元金属からなる酸化物の場合、金属酸化物層中にランタン(La)やストロンチウム(ストロンチウム)が添加されている(La, Bi)TiOや(Sr, Bi)TiOのような状態とすることで、以降に説明するように、各抵抗値の状態を可変制御させることが可能となる。

#### 【0124】

発明者らは、上述したBi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>を含むビスマスチタン酸化物薄膜を詳細に調べることによって、次に示す新規の現象を見いだした。まず、前述したようにECRスパッタ法により形成した品質のよいBi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>を含むビスマスチタン酸化物薄膜は、膜厚50nm程度以下にすると、強誘電性が小さくなる傾向があることを見いだした。また、上記Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>を含むビスマスチタン酸化物薄膜は、ある程度のリーク電流が流れる膜厚で、電流電圧測定に特有のヒステリシスが現れることを見いだした。これらの知見により、これらの現象を顕著に用いることで、図1に示す機能素子の実現できる。言い換えると、少なくとも、膜中に強誘電体の微結晶粒を備えた状態の薄膜を用いて図1に例示する構成とすることで、以降に説明するように、2つの状態が保持される機能素子の実現できる。

#### 【0125】

ここでまず、図1に示す構成とした機能素子の作製にまで至った経緯について説明する。発明者らは、初期の実験段階では、金属酸化物層を、洗浄したシリコン基板の上に形成していた。この実験結果を詳細に検討した結果、シリコン基板と上記金属酸化物層との間に界面層が形成されることが観察された。この観察結果について示すと、前述したECRスパッタ法により、基板温度を420℃とした状態で、シリコン基板の上にビスマスとチタンとを含む金属酸化物層を形成し、この断面の状態を透過型電子顕微鏡により観察すると、図8に模式的に示すような状態が観察された。図8に示すように、シリコンからなる基板101の上に、酸化シリコン層121とBiとTiとSiとを含む酸化物からなる酸化物層122との界面層を介し、金属酸化物層105が形成された状態が観察される。

#### 【0126】

このように、シリコン基板の上に金属酸化物層105が形成された状態とすると、これらの界面に、上述したような2種類の酸化物層が形成されてしまう。なお、BiとTiとSiとを含む酸化物の層は、意図的に形成された酸化シリコン層の上に金属酸化物層105が形成された状態とする場合にも、界面に観察される。これらの界面に形成される層の中で、酸化シリコン層121は、比誘電率が3.8と小さいことが予想され、金属酸化物層105に電圧を印加した場合、より多くの電圧が酸化シリコン層121に印加されるようになり、金属酸化物層105に電圧が分配されない状態が予想される。また、酸化物層122は、界面制御性を要求される場合に問題となる。これらのことから、金属酸化物層105を形成する場合、シリコンとの反応を抑制し、比誘電率の小さい酸化シリコンが形成されないようにすることがよりよい状態が得られるものと考えられる。

#### 【0127】

次に、下層にルテニウムなどの金属層の上に、直接、金属酸化物層105を形成する場合について考察する。よく知られているように、ルテニウムは酸化物を形成する。従って、ルテニウムからなる金属層の上に金属酸化物の層を形成する場合、金属層の表面が酸化されてモフォロジが低下することが予想される。

#### 【0128】

例えば、シリコン基板の上に熱酸化法により二酸化シリコン層が形成された状態とし、この上に、前述したECRスパッタ法により、膜厚20nm程度のルテニウム電極層が形成された状態とし、この上に、基板温度を450℃とした状態で、ビスマスとチタンとを含む金属酸化物層を形成し、この断面の状態を透過型電子顕微鏡により観察すると、図9

にナリモノの欠陥が観察された。図3にナリモノの欠陥を拡大時に図10に示している。

#### 【0129】

図10に示すように、二酸化シリコン層102aの上にルテニウムからなる下部電極層103が形成され、この上に、BiとTiとRuとを含む酸化物からなる界面層123を介し、金属酸化物層105が形成された状態が観察される。界面層123は、EDS（エネルギー分散型X線分光）測定により、RuとTiとBiとを含む酸化物であることが確認されている。また、金属酸化物層105の表面が、界面層123の影響を受け、10nmから20nmのモフォロジが存在していることが判明している。従って、金属酸化物層105は、金属層の上に直接形成しない方がよりよい状態が得られることがわかる。

#### 【0130】

以上の実験及び観察の結果より、発明者らは、二酸化シリコンの層を五酸化タンタルの層で挟んだ多層構造の絶縁層に着目した。五酸化タンタルの層が下部電極層103及び金属酸化物層105に接触した状態とすることで、まず、下部電極層103の界面における酸化が防止できるようになる。また、金属酸化物層105との界面における反応による界面層の形成が抑制できるようになる。また、二酸化シリコン層を備えることで、絶縁性が確保できるようになる。従って、下部電極層103及び金属酸化物層105との界面に界面層が形成されない材料であれば、五酸化タンタルの代わりに用いることが可能である。なお、二酸化シリコンの層は、必ずしも必要ではなく、必要な絶縁性の状態によっては、五酸化タンタルの層のみでもよい。

#### 【0131】

次に、五酸化タンタルの層から構成した絶縁層（絶縁層104）を用いた機能素子の特性について説明する。まず、シリコン基板の上に熱酸化法により二酸化シリコン層が形成された状態とし、この上に、前述したECRスパッタ法により、膜厚20nm程度のルテニウム電極層が形成された状態とする。ついで、形成したルテニウム電極層の上に、五酸化タンタル層、二酸化シリコン層、五酸化タンタル層の順に積層して膜厚5nm程度とした絶縁層が形成された状態とする。これらの各層は、図3（c）を用いて説明したECRスパッタ法により形成する。

#### 【0132】

上述したルテニウム電極層の上に絶縁層が形成された断面の状態を透過型電子顕微鏡で観察すると、結晶の状態のルテニウム電極層の上に、5nmという極めて薄い膜の状態、非晶質の五酸化タンタル層、二酸化シリコン層、五酸化タンタル層が見られた。また、各層の界面は、界面層が見られず、非常に平坦に形成されていることが確認された。

#### 【0133】

次に、上述した積層構造の絶縁層における電気的特性の調査結果について説明する。電気的特性は、次に示す（a）、（b）、（c）、（d）の4つのサンプルを作製して調査した。まず、サンプル（a）は、洗浄したp形シリコン基板の上に、五酸化タンタル層、二酸化シリコン層、五酸化タンタル層の順に積層された膜厚3nm程度の絶縁層が形成されているものである。また、サンプル（b）は、洗浄したp形シリコン基板の上に、二酸化シリコン層、五酸化タンタル層、二酸化シリコン層の順に積層された膜厚3nm程度の絶縁層が形成されているものである。また、サンプル（c）は、洗浄したp形シリコン基板の上に、二酸化シリコンからなる膜厚3nm程度の絶縁層が形成されているものである。また、サンプル（d）は、洗浄したp形シリコン基板の上に、五酸化タンタルからなる膜厚3nm程度の絶縁層が形成されているものである。

#### 【0134】

また、各サンプルにおいて、絶縁層の上には、アルミニウムから構成された上部電極が形成された状態とし、シリコン基板と上部電極との間に、所定の電圧を印加して電流密度を測定する。上部電極に負の電圧が印加された状態とし、シリコン基板が半導体の蓄積状態とされた状態とすることで、絶縁層にのみ電圧が印加される状態とする。

#### 【0135】



上述したサンプルを用いた測定の結果を図11に示す。図11の(1)に示されているように、二酸化シリコンからなる絶縁層は、絶縁性が高いことがわかる。これに対し、(d)に示すように、五酸化タンタルからなる絶縁層は、絶縁性が低く、僅かな印加電圧で大きな電流密度となっている。また、サンプル(a)及びサンプル(b)は、サンプル(c)とサンプル(d)の中間的な特性となる。これらの結果から明らかなように、二酸化シリコンの層を五酸化タンタルの層で挟んだ多層構造の絶縁層は、五酸化タンタル単独の絶縁層に比較し、より高い絶縁性が得られている。

#### 【0136】

次に、二酸化シリコンの層を五酸化タンタルの層で挟んだ多層構造の絶縁層を用いた、図1に示す構成と同様の機能素子の観察結果について説明する。観察に用いた素子の形成について簡単に説明すると、まず、シリコン基板の上に熱酸化法により二酸化シリコン層が形成された状態とし、この上に、前述したECRスパッタ法により、膜厚20nm程度のルテニウム電極層が形成された状態とする。ついで、ルテニウム電極層の上に、前述したように、五酸化タンタル層、二酸化シリコン層、五酸化タンタル層の順に積層された膜厚5nm程度の絶縁層が形成された状態とする。次に、基板温度が420℃、酸素流量が1sccmの条件で、上記絶縁層の上にピスマスとチタンとを含む膜厚40nm程度の金属酸化物層が形成された状態とする。

#### 【0137】

上述したように形成した素子の断面を、透過型電子顕微鏡で観察した結果を図12に示し、この状態を模式的に図13に示す。観察の結果、ルテニウムから構成された下部電極層103の上に、五酸化タンタル層124、二酸化シリコン層125、五酸化タンタル層126の順に積層された絶縁層104が形成され、絶縁層104の上に金属酸化物層105が形成された状態が見られた。各層の間の界面には、界面層は見られず、また、各層の界面はnmオーダーで平坦な状態である。

図12及び図13に示した、ルテニウムから構成された下部電極層103の上に、五酸化タンタル層、二酸化シリコン層、五酸化タンタル層の順に積層された絶縁層104が形成され、絶縁層の上に金属酸化物層105が形成された状態に形成され、さらに、金属酸化物層105の上に五酸化タンタル層を3nm積層して絶縁層106が形成され、この上に、金から構成された上部電極107が形成された状態とすることで、図1に示す機能素子が構成される。図1に示す機能素子をこのように構成することで、酸化や反応による界面層の形成が抑制され、金属酸化物層105の表面モフォロジが改善されるようになる。

#### 【0138】

次に、図1に示す機能素子の特性について説明する。この特性調査は、下部電極層103と上部電極107との間に電圧を印加することで行う。下部電極層103と上部電極107との間に電源により電圧を印加し、電圧を印加したときの電流を電流計により観測すると、図14に示す結果が得られた。図14では、縦軸が、電流値の絶対値を対数表示している。このため、印加する正負の電圧にかかわらず正の値の電流値として示されている。実際には、正の電圧を印加した場合は、正の電流値が観察され、負の電圧を印加した場合には、負の電流値が観察されている。以下、図14を説明し、あわせて本発明のメモリ動作原理を説明する。ただし、ここで説明する電圧値や電流値は、実際の素子で観測されたものを例としている。従って、本現象は、以下に示す数値に限るものではない。実際に素子に用いる膜の材料や膜厚、及び他の条件により、他の数値が観測されることがある。

#### 【0139】

まず、上部電極107に正の電圧を印加すると、図14中の(1)に示すように、0～1.6Vでは流れる電流は非常に少ない。しかし、(2)に示すように、1.6Vを超えると急に正の電流が流れる。実際には、 $5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ を超える電流も流れているが、測定器を保護するためにこれ以上電流を流さないようにしているので、観測されていない。(2)に示すように急激な電流が流れないように0～1.6Vの電圧を印加している場合は、(1)に示すような抵抗が高い状態が維持される。

#### 【0140】

続いて、再び上部電極107に正の電圧を印加すると、(3)に示すように、0.5 V程度で $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 以上の正の電流が流れる軌跡を示す。さらに続いて、上部電極107に正の電圧を印加すると、やはり(3)に示すように0.5 V程度で $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 以上の電流が流れる。ここで、0～0.5 Vの電圧を印加している場合は、(3)に示すような抵抗が低い状態が維持される。

#### 【0141】

しかし、今度は、上部電極107に負の電圧を印加すると、(4)に示すように、-0.5 V程度まで負の電流が流れ、最大 $-1.5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ になる。ここで、0～-0.5 Vの電圧を印加している場合は、(4)に示すように、抵抗の低い状態が維持される。

#### 【0142】

この後、-0.5 Vから-1.6 Vに負の電圧を印加していくと、(5)に示すように、電流値が減少して負の電流が流れなくなる。この後、-1.6 Vから0 Vの電圧の絶対値を小さくしていても、(6)に示すようにほとんど電流が流れない。さらに、続いて上部電極107に負の電圧を印加すると、(6)に示すように、ほとんど電流値が流れない軌跡を示すようになる。

#### 【0143】

さらに続いて、上部電極107に正の電圧を印加すると、(1)に示すように、0～1.6 V程度まで、ほとんど電流が流れない軌跡を示すようになる。さらに、1.6 V以上の電圧を印加すると、(2)に示す急激な正の電流が流れ、(3)に示す低抵抗を示す状態となる。

#### 【0144】

従って、(2)のように急激に電流が流れないように上部電極107に1.6 V以上の電圧を印加しなければ、(1)のような電流が流れない高抵抗の状態を維持することになる。(1)に示す状態を「正の高抵抗モード」と呼ぶことにする。

#### 【0145】

例えば、(2)に示すように1.6 V以上の電圧を印加し、急激な電流が流れる状態とすると、(3)のような電流が流れやすくなる低抵抗の状態になる。この状態も、上部電極107に正の電圧を印加している間は維持される。(3)に示す状態を「正の低抵抗モード」と呼ぶことにする。

#### 【0146】

しかし、上部電極107に負の電圧を印加すると、(4)に示すように、負の0～-0.5 Vの電圧領域で、初期に少量の電流が流れる低抵抗の状態になる。ここでも、0から-0.5 Vの間で負の電圧を印加している間、この状態が維持されるので、(4)に示す状態を「負の低抵抗モード」と呼ぶことにする。

#### 【0147】

さらに、-0.5 Vを超える負の電圧を印加すると、(5)に示すように電流が流れなくなり、高抵抗な状態に移行する。この状態になると、(6)に示すように、負の0～-1.6 Vの電圧領域で電圧を印加している間、電流値が高抵抗の状態が維持される。この(6)に示される状態を、「負の高抵抗モード」と呼ぶことにする。

#### 【0148】

以上より、図1で示す金属酸化物層を用いた素子では、「正の高抵抗モード」、「正の低抵抗モード」、「負の高抵抗モード」、「負の低抵抗モード」の見かけ上4つのモードが安定して存在することになる。詳細に調べると、「正の高抵抗モード」と「負の高抵抗モード」は、同じ高抵抗の状態を示す「高抵抗モード」であり、「正の低抵抗モード」と「負の低抵抗モード」は、同じ低抵抗の状態を示す「低抵抗モード」であり、2つのモードが存在していることが判明した。つまり、「高抵抗モード」の状態にあるとき、-1.6 Vから+1.6 Vの電圧領域で「高抵抗モード」が維持される。+1.6 V以上の電圧を印加することで遷移した「低抵抗モード」の状態にあるときは、-0.5 Vから+0.5 Vの電圧領域で「低抵抗モード」が維持される。これらの2つの「高抵抗モード」と「低

抵抗モード」とが切り替わることになる。これらは、「負の高抵抗モード」及び「負の低抵抗モード」の負の抵抗モードについても、同様である。

#### 【0149】

また、各「正のモード」の実際の電流値は、0.5 V印加時に、「正の高抵抗モード」で $5.0 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ であり、「正の低抵抗モード」で $5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ であることから、各々の比は、1000倍にも達する。このことは、容易なモードの識別を可能にするものである。発明者らは、印加する電圧の向きと強さにより、金属酸化物層105の抵抗値が劇的に変化することで、上述した現象が発現するものと推定している。同様なことは、「負の低抵抗モード」についてもいえる。

#### 【0150】

また、金属酸化物層105と上部電極107の間に備えた絶縁層104により、絶縁層104の持つバンド構造から、キャリアの制御が可能である。具体的には、例えば、五酸化タンタルは、バンドギャップは4.5 eV程度であるが、フェルミレベルからのエネルギー差を見た場合、伝導帯には1.2 eV程度、価電子帯には2.3 eVと価電子帯側にバリアが高いことが知られている。従って、価電子帯のホール（正孔）に対してはバリア性が高いが、伝導帯のエレクトロン（電子）に対してはバリア性が低いということになる。詳しくは、「ウィルクらのジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス、第87号、484頁、2000年、(Wilk et. al., J. Appl. Phys., 87, 484 (2000).)」を参考にされたい。

#### 【0151】

上述した図14に示す「低抵抗モード」と「高抵抗モード」のモードをメモリ動作として応用することで、図1に示す素子が、不揮発性で非破壊のメモリとして使用できることを見いだした。具体的には、まず、素子の初期化とデータの消去、つまり、データ「off」の書き込みは、図14の(4)又は(5)に示すように、上部電極107に負の電圧を印加することで、「低抵抗モード」から「高抵抗モード」にモード変更することにより行えばよい。

#### 【0152】

また、データ「on」の書き込みは、図14の(2)に示すように、上部電極107に正の電圧を1.6 V以上印加して電流が急激に流れるようにすることで行えばよい。このことで、「高抵抗モード」から「低抵抗モード」にモード変換してデータ「on」の書き込みが行われる。これらのように、上部電極107への電圧印加により、「高抵抗モード」か「低抵抗モード」にすることによって「off」又は「on」のデータ（状態）を書き込むことが可能である。

#### 【0153】

一方、以上のようにして書き込まれたデータの読み出しは、上部電極107に、0～1.6 Vの適当な電圧を印加したときの電流値を読み取ることで容易に行うことができる。例えば、図1に示す素子のモード状態が、「off」言い換えると「高抵抗モード」である場合、図14の(1)に示すように0.5～1.6 Vの適当な電圧印加時に電流が流れ難いことにより判断できる。

#### 【0154】

また、図1に示す素子のモード状態が、「on」言い換えると「低抵抗モード」である場合、図14の(2)に示すように、1～0.6 Vの適当な電圧印加時に電流が急激に流れることにより判断できる。「高抵抗モード」と「低抵抗モード」、つまり、「off」と「on」の状態の電流値は、1000倍以上もあることから、「off」と「on」の判断が、容易に可能である。同様に、負の電圧領域においても、0～-1.6 Vの電圧範囲で「on」と「off」の判断が可能である。

#### 【0155】

上述したメモリの読み出しの動作は、図1に示す素子が「高抵抗モード」か「低抵抗モード」かを調べるだけで容易に行える。言い換えれば、図1に示す素子が、上記2つのモードを保持できている間は、データが保持されている状態である。さらに、どちらかのモ

ードが電荷を蓄えるために、電極に正の電圧を印加しても、保持しているモードは変化することなくデータが破壊されてしまうことはない。従って、図1に示す機能素子によれば、非破壊の読み出しが可能である。図1に示す素子は、金属酸化物層105が、下部電極層103と上部電極107との間に印加された電圧により抵抗値が変化することにより、不揮発メモリ素子として機能するものである。なお、本素子は、電流を制御するスイッチ素子としても用いることができる。

#### 【0156】

図1に示す素子を動作させるための電圧は、「正の低抵抗モード」にするための書き込み時に最大になるが、図14に示すように、高々1.6V程度であり、非常に消費電力が小さい。消費電力が小さいと言うことは、デバイスにとって非常に有利になり、例えば、移動体通信機器、デジタル汎用機器、デジタル撮像機器を始め、ノートタイプのパーソナルコンピュータ、パーソナル・デジタル・アプライアンス(PDA)のみならず、全ての電子計算機、パーソナルコンピュータ、ワークステーション、オフィスコンピュータ、大型計算機や、通信ユニット、複合機などのメモリを用いている機器の消費電力を下げることも可能となる。

#### 【0157】

図1に示す素子におけるデータ保持される時間について、図15に示す。上部電極107に負の電圧を印加して図14に示す「負の高抵抗状態」つまり「高抵抗モード」にした後に、上部電極107に1.6V以上の電圧を印加することで、「正の低抵抗状態」(「低抵抗モード」)、つまり、データ「on」を書き込んだ状態とする。この後、一定時間ごとに上部電極107に+0.5Vを印加して、電圧を印加したときに観測される電流値を観測する。この観察結果が、図15である。

#### 【0158】

観測された電流は、約10分が最大となり、この後、緩やかに1000分まで小さくなっている。しかし、この時の電流値は、最大値の86%であり、データの判別には問題ない値である。また、図15に示す10年に相当する10,000,000分に外挿される線より、10年後の電流値は、最大値の66%(3分の2)程度に相当し、データの判別は可能であることが予想される。以上に示したことにより、図1に示す素子を用いたメモリによれば、10年の保持期間を有していることがわかる。

#### 【0159】

ところで、上述した本発明の例では、シリコンからなる基板上の絶縁層、絶縁層上の下部電極層、下部電極層上の絶縁層、絶縁層上の金属酸化物層、金属酸化物層上の絶縁層の各々をECRスパッタ法で形成するようにした。しかしながら、これら各層の形成方法は、ECRスパッタ法に限定するものではない。例えば、シリコン基板の上に形成する絶縁層は、熱酸化法や化学気相法(CVD法)、また、従来のスパッタ法などで形成しても良い。

#### 【0160】

また、下部電極層は、EB蒸着法、CVD法、MBE法、IBD法などの他の成膜方法で形成しても良い。また、下部電極層上の絶縁層は、ADL法、MOCVD法、従来よりあるスパッタ法で形成してもよい。金属酸化物層も、上記で説明したMOD法や従来よりあるスパッタ法、PLD法及びMOCVD法などで形成することができる。ただし、ECRスパッタ法を用いることで、平坦で良好な絶縁膜、金属膜、強誘電体などの金属酸化物膜が容易に得られる。

#### 【0161】

また、上述した実施の形態では、各層を形成した後、一旦大気に取り出していたが、各々のECRスパッタを実現する処理室を、真空搬送室で連結させた装置を用いることで、大気に取り出すことなく、連続的な処理により各層を形成してもよい。これらのことにより、処理対象の基板を真空中で搬送できるようになり、水分付着などの外乱の影響を受け難くなり、膜質と界面の特性の向上につながる。

#### 【0162】

付訂又膜に小さくされているように、各層を形成した後、形成した層の表面にエッチハングスズマを照射し、特性を改善するようにしてもよい。また、各層を形成した後に、水素雰囲気中などの適当なガス雰囲気中で、形成した層をアニール（加熱処理）し、各層の特性を大きく改善するようにしてもよい。

#### 【0163】

ところで、素子を並べて複数のデータを同時にメモリ蓄積することを「集積」と呼び、集積する度合いを集積度と呼ぶが、図1の構造は、非常に単純であり、従来のメモリセルに比較して、集積度を格段に上げることが可能となる。MOSFETを基本技術としたDRAMやSRAM、フラッシュメモリなどでは、ゲート、ソース、ドレインの領域を確保する必要があるため、近年では、集積限界が指摘され始めている。これに対し、図1に示す素子によれば、単純な構造を用いることで、現在の集積限界に捕らわれずに集積度を高めることが可能となる。

#### 【0164】

また、以上の実施の形態では、印加した電圧は直流であったが、適当な幅と強さのパルス電圧を印加しても同様の効果は得られる。本発明の基本的な思想は、図1に示すように、絶縁層に金属酸化物層を接して配置し、これらを2つの電極で挟むようにしたところにある。このような構成とすることで、2つの電極間に所定の電圧（DC、パルス）を印加して金属酸化物層の抵抗値を変化させ、安定な高抵抗モードと低抵抗モードを切り替え、結果としてメモリ機能が実現可能となる。

#### 【0165】

従って、例えば、図16（a）に示すように、絶縁性基板101aを用い、積層された下部電極層103a、103bを用いるようにしてもよい。また、図16（b）に示すように、絶縁性基板101aを用い、下部電極層103にコンタクト電極103cを設けるようにしてもよい。また、図16（c）に示すように、絶縁性基板101aを用い、積層された上部電極107a、107bを用いるようにしてもよい。さらに、図16（d）に示すように、積層された下部電極層103a、103bと積層された上部電極107a、107bとを用いるようにしてもよい。

#### 【0166】

また、図17（a）に示すように、ガラスや石英からなる絶縁性の基板901を用いるようにしてもよい。この場合、図17（b）に示すように、基板901に貫通孔形成してここにプラグを設け、基板901の裏面（下部電極層103の形成面の反対側）より電気的コンタクトをとるようにしてもよい。この構造とすることによって、加工しやすいガラス基板などへの適用が可能となる。また、金属酸化物層105は、波長632.8nmで測定したときの屈折率が2.6程度で工学的に透明であるため、図17（a）及び図17（b）に示す構成とすることで、ディスプレイへの応用が可能となる。また、金属酸化物層105を、10～200nmの間で干渉色を発する厚さに形成することで、着色した状態の視覚効果が得られる。

#### 【0167】

さらに、図18（a）に示すように、金属などの導電性を有する基板1101を用いるようにしてもよい。また、図18（b）に示すように、基板1101の上に接して下部電極層1102を備え、この上に絶縁層1103、金属酸化物層1104、絶縁層1105、及び上部電極1106を設けるようにしてもよい。図18（b）に示す構成とした場合、基板1101と上部電極1106との間に所定の電気信号を印加することが可能となる。

#### 【0168】

また、図19に示すように、金属板1201の上に、絶縁層1202、金属酸化物層1203、絶縁層1204、及び上部電極1205を設けるようにしてもよい。この構成とした場合、金属板1201が、下部電極層となる。図19に示す構造にすることによって、熱伝導性のよい金属板1201の上に各構成要素が形成されているので、より高い冷却効果が得られ、素子の安定動作が期待できる。

なお、金属酸化物層は、膜厚が厚くなるほど電流が流れにくくなり抵抗が大きくなる。抵抗値の変化を利用してメモリを実現する場合、オン状態とオフ状態の各々の抵抗値が問題となる。例えば、金属酸化物層の膜厚が厚くなると、オン状態の抵抗値が大きくなり、 $S/N$ 比がとりにくくなり、メモリの状態を判断しにくくなる。一方、金属酸化物層の膜厚が薄くなり、リーク電流が支配的になると、メモリ情報が保持しにくくなると共に、オフ状態の抵抗値が大きくなり、 $S/N$ 比がとりにくくなる。

## 【 0 1 7 0 】

従って、金属酸化物層は、適宜最適な厚さとした方がよい。例えば、リーク電流の問題を考慮すれば、金属酸化物層は、最低10 nmの膜厚があればよい。また、オン状態における抵抗値を考慮すれば、金属酸化物層は200 nmより薄くした方がよい。発明者らの実験の結果、金属酸化物層の厚さが30～100 nmであれば、メモリの動作が確認され、最も良好な状態は、金属酸化物層の厚さを50 nmとしたときに得られた。

## 【 0 1 7 1 】

同様に、下部電極層の上の絶縁層においても、より好適な膜厚が存在する。具体的には、ECRスパッタ法を用いて形成する場合、膜厚が薄いとリーク電流が多く流れ電流密度が高くなる。これに対し、膜厚が厚くなると、電流密度は小さくなる。従って、膜厚があまり薄いと、絶縁層としての特性が得られず、膜厚が厚い場合、金属酸化物層に印加される電圧が小さくなり、 $S/N$ 比がとりにくくなり、メモリの状態が判断しにくくなることを示している。上述したように、絶縁層は、金属酸化物層との組み合わせにおいて、適宜最適な厚さとした方がよい。

## 【 0 1 7 2 】

例えば、リーク電流の問題を考慮すれば、 $SiO_2$ 膜を用いる場合は、膜厚が1～3 nm程度がよい。 $Ta_2O_3$ 膜の場合は、3 nm～5 nmの膜厚があればよい。一方、抵抗値の大きさの問題を考慮すれば、絶縁層は20 nmより薄くした方がよい。発明者らの実験の結果、 $SiO_2$ と $Ta_2O_3$ から構成された絶縁層の場合、膜厚が3～5 nmであれば、前述したメモリの動作が確認された。

## 【 0 1 7 3 】

上述では、1つの機能素子を例にして説明したが、以降に説明するように、複数の機能素子を配列させて集積させるようにしてもよい。例えば、図20(a)に示すように、絶縁性基板1301の上に、共通となる下部電極層1302，絶縁層1303，金属酸化物層1304，絶縁層1305を形成し、絶縁層1305の上に、各々所定距離離間して複数の上部電極1306を形成すればよい。複数の上部電極1306に対応して複数の機能素子が配列されたことになる。

## 【 0 1 7 4 】

金属酸化物層1304や絶縁層1303，1305は、金属などの導電体に比べて導電性が非常に小さいので、上述したように共通に使用することができる。この場合、加工プロセスを省くことができるので、生産性の向上が図れ、工業的に利点大きい。また、複数の上部電極1306に対応する機能素子間の距離を導電性などを考慮して配置することで、安定した動作が期待できる。

## 【 0 1 7 5 】

また、図20(b)に示すように、絶縁性基板1301の上に、共通となる下部電極層1302を形成し、下部電極層1302の上に、絶縁層1313，金属酸化物層1314，絶縁層1315，及び上部電極1316からなる複数の素子を配列させるようにしてもよい。例えば、形成した金属酸化物膜を、RIE法やICPエッチング、またECRエッチングなど加工法を用いることで、個々の金属酸化物層1314が形成できる。このように分離して構成することで、素子間の距離をより短くすることが可能となり、集積度をさらに向上させることができる。

## 【 0 1 7 6 】

また、図20(c)に示すように、絶縁性基板1301の上に、共通となる下部電極層

1302, 絶縁層1303を形成し、この上に、金属酸化物層1314, 絶縁層1315, 及び上部電極1316からなる複数の素子を配列させるようにしてもよい。さらに、図20(d)に示すように、各々の素子を構成している絶縁層1313, 金属酸化物層1314, 及び絶縁層1315の側面を、絶縁側壁1317で覆うようにしてもよい。また、図20(e)に示すように、絶縁性基板1301の上に、共通となる下部電極層1302, 絶縁層1303を形成し、この上に、金属酸化物層1314, 絶縁層1315, 及び上部電極1316からなる複数の素子を配列させ、各々の素子を構成している金属酸化物層1314の側面を、絶縁側壁1318で覆うようにしてもよい。

#### 【0177】

また、図21に示すように、絶縁性基板1301の上に、共通となる下部電極層1302を形成し、下部電極層1302の上に、絶縁層1313, 金属酸化物層1314, 絶縁層1315, 及び上部電極1316からなる複数の素子を配列させ、各々分離している複数の金属酸化物層1314の側部を充填するように、絶縁層1326を形成してもよい。これらのように、素子毎に分離して形成した複数の金属酸化物層1314の間を、絶縁体で覆うようにすることで、各素子間のリーク電流を減らして機能素子の安定性を高めることができる。

#### 【0178】

また、図22に示すように、本発明の実施の形態における複数の機能素子をX方向にn個、Y方向にm個配列し、X方向バスを下部電極層に接続し、Y方向バスを上部電極に接続し、X方向バス及びY方向バスの各々に選択信号のスイッチ機能を備えたプロセッサユニットを接続することで、各素子にランダムにアクセスが可能なメモリが実現できる。

#### 【0179】

ところで、金属酸化物層105における抵抗値の変化は、電流により制御することも可能である。図14に示したような「高抵抗モード」の状態の金属酸化物層105に所定の電圧が印加された状態として一定の電流を流した直後に、上部電極107と下部電極層103との間に所定の電圧（例えば+0.5V）を印加すると、図23に示すように電流値が変化する。なお、図23の縦軸は、上記電極間に電流検出用の電圧を印加したときに測定される電流を示している。

#### 【0180】

例えば、上記電極間に、 $1 \times 10^{-5}$ Aから $1 \times 10^{-4}$ A未満の電流を流した後は電流値が小さく高抵抗状態である。これに対し、上記電極間に $1 \times 10^{-4}$ A以上の電流を流した後は、流れる電流値が大きくなり（例えば0.7mA）低抵抗状態へと変化する。このことから明らかなように、金属酸化物層105における抵抗変化は、金属酸化物層105に流れた電流によっても変化し、高抵抗状態と低抵抗状態との2つの抵抗値が存在する。従って、図1に示す素子は、電圧により駆動することが可能であるとともに、電流により駆動することも可能である。

#### 【0181】

また、パルス電圧により、金属酸化物層105の抵抗変化を制御できる。例えば、初期状態では金属酸化物層105が高抵抗状態の図1に示す素子に対し、図24に示すように、まず、上部電極107と下部電極層103との間に、負のパルス電圧（例えば-4Vで $10 \mu s$ ）を1回印加すると、低抵抗状態となる。この後に、上記電極間に、正のパルス電圧（例えば+5Vで $10 \mu s$ ）を複数回（例えば4回）印加すると高抵抗状態となる。

#### 【0182】

上述した各パルス電圧の印加を繰り返し、各パルス電圧印加の後に測定した電流値は、図25に示すように変化する。図25に示すように、初期状態では高抵抗状態であるが、負のパルス電圧を印加した後は、低抵抗状態に移行する。ついで、この状態に、正のパルス電圧を複数回印加することで、高抵抗状態となり、正電圧パルス及び負電圧パルスを印加することで、金属酸化物層105の抵抗値が変化する。従って、例えば、正電圧パルス及び負電圧パルスを印加することで、上記素子のメモリ状態を、「on」の状態から「off」の状態へ変化させ、また、「off」の状態から「on」の状態へ変化させるメモ

リ動作が可能である。

#### 【0183】

金属酸化物層105の抵抗状態を変化させることができる電圧パルスの電圧と時間は、状況により変化させることができる。例えば、+5Vで $10\mu\text{s}$ 、4回の電圧パルスを印加して高抵抗状態とした後、-4Vで $1\mu\text{s}$ の短いパルスを10回印加することで、低抵抗状態へと変化させることができる。また、この状態に、+5Vで $1\mu\text{s}$ の短いパルスを100回印加することで、高抵抗状態へと変化させることも可能である。さらに、この状態に、-3Vと低い電圧として $100\mu\text{s}$ のパルスを100回印加することで、低抵抗状態へと変化させることも可能である。

#### 【0184】

次に、図1に示す素子を電流を制御するスイッチ素子として用いる場合について説明する。図26(a)に示す素子において、上部電極107と下部電極層103との間に流れる電流は、図26(b)に示すように、金属酸化物層105が高抵抗であればオフ状態となり、金属酸化物層105が低抵抗状態であればオン状態となる。例えば、図27のシーケンスに示すように、上部電極107と下部電極層103との間に負のパルスと正のパルスを交互に印加することで、上部電極107と下部電極層103との間に流れる電流のオン状態とオフ状態とを、交互に切り替えることができる。

#### 【0185】

また、本実施の形態における金属酸化物層105を用いた図1に示す素子によれば、下部電極層103と上部電極107との間に直流電圧を印加したときの電流-電圧特性が、図28に示すように、正側の印加電圧を変化させることで異なる低抵抗状態に変化する。これら各々の状態における読み出し電圧における電流値に対応し、四角と丸と三角とで示す3つの状態(3値)のメモリが実現できる。この場合、例えば、読み出し電圧を0.5V程度とすることで、3値のメモリが実現できる。なお、各状態に遷移させる前には、-2Vの電圧を下部電極層103に印加して高抵抗状態に戻している(リセット)。

#### 【0186】

ところで、一般に $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶は、ペロブスカイト型ピスマス積層構造の強誘電体材料とされているが、膜厚を40nm以下と薄層化した場合、リーク電流が多く流れるようになるために明確な強誘電性が観測されないことが知られている。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ から構成された図5及び図7に例示する構成の金属酸化物層においても、膜厚が40nm以下になると電流が多く流れるようになり(測定値)、明確な強誘電性が観測されない。これに対し、上記構成の金属酸化物層は、膜厚が40nmを超えて厚くなると、成膜直後の状態で、流れる電流(測定値)が小さくなり、僅かに強誘電性が観測されるようになる。

#### 【0187】

上述した金属酸化物層は、強誘電性が示されて電流(測定値)が小さい場合には、一般的な強誘電体と同様に、一般的によく知られている強誘電体における電流電圧特性、すなわち、正の電圧印加・負の電圧印加により電流電圧特性が異なるヒステリシスを持っている。これは、静電緩和からくるヒステリシスとしてよく知られている。しかしながら、このヒステリシスは、時間の経過により30秒程度ですぐに緩和して消滅してしまう。このため長時間のデータ保持を可能とする特性は得られず、不揮発性のメモリとして利用することができない。

#### 【0188】

また、一般的に耐圧が高い絶縁膜や強誘電体膜においては、5Vを超える高い電圧を印加することで、膜が静電破壊することもある。例えば、耐圧が高い強誘電体からなる例えば膜厚200nm以上の強誘電体薄膜に、高い電圧を印加すると、急激に電流が流れるようになり、薄膜自体が破損する静電破壊(ブレイクダウン)を引き起こす。このように静電破壊した薄膜は、これ以降では常に大きな電流が流れる状態となり、2つ以上の抵抗値を持つ状態は得られない。

#### 【0189】



以上に説明した強誘電体における付圧に対し、図3、図7に例示したように、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む層からなる基部層の中に、粒径3～15 nm程度の複数の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の微結晶粒が分散している金属酸化物層」は、膜厚40 nm程度の状態では、図3（e）に示すような素子を形成した初期の段階では、+14 Vまで電圧を印加しても、 $10^{-9}$  A程度の微少な電流しか流れない高い電気耐圧を示す状態となっている。

#### 【0190】

さらに、+15 V以上の電圧を印加すると、図14に示した特性が発現されるようになる。従って、上述した本実施の形態における金属酸化物層は、40 nm程度以上の膜厚においては、電気耐圧の大きい成膜初期状態において、+15 V程度の高い電圧を印加することで、図14に示すような、特徴的な電流電圧特性が発現されるようになる。このように、成膜初期状態から抵抗変化特性を示す状態に変化させる初期処理を、電氣的初期化（Electrical Orientation：EO）処理と呼ぶこととする。本実施の形態における金属酸化物層は、膜厚が厚く電氣的な耐圧が高い状態で成膜した状態では、EO処理をすることで、前述した各特性を示すようになり、メモリ素子などを実現することが可能となる。

#### 【0191】

上述したEO処理は、10 Vを超える電圧を素子に印加することになるため、例えば、半導体素子と集積して図20、図21に示すような状態に複数の素子を形成している状態でEO処理をする場合、半導体素子を破壊する場合がある。これを抑制するために、ECRプラズマを用いてEO処理を行うようにしてもよい。例えば、ECRプラズマ装置では、発散磁界によりプラズマ流を生成し、20～30 eVのエネルギーを持つプラズマ流を処理対象の基板に照射させることができる。プラズマ流中のエネルギー分布は、プラズマ流の発散方向に垂直な断面では、磁界の分布を反映して中心から周辺に向かって分布を持っている。

#### 【0192】

このエネルギー分布は、発散磁界の発散度により数eVから数10 eVの間で制御可能であり、中心と周辺との間で数ボルトから数十Vの電位差を発生させることができる。従って、図20、図21に示す素子において、下部電極層1302に接続する配線の一端をプラズマ流の周辺部に晒し、上部電極1306がプラズマ流中の中央部に晒される状態とすれば、プラズマ流中の分布から発生する電位差で、これら2つの電極間にEO処理に必要な電圧を印加することが可能となる。例えば、Arを主成分とするプラズマを発生させて素子に照射することで、1秒から数十秒という短い時間でEO処理をすることが可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0193】

【図1】本発明の実施の形態における金属酸化物層を用いた素子の構成例を模式的に示す断面図である。

【図2】本実施の形態における機能素子の製造で用いるECRスパッタ装置の例を示す構成図である。

【図3】本発明の実施の形態における機能素子の製造方法例を示す工程図である。

【図4】ECRスパッタ法を用いて $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を成膜した場合の、導入した酸素流量に対する成膜速度の変化を示した特性図である。

【図5】図4中の酸素流量条件で作製したピスマスチタン酸化物薄膜の断面を透過型電子顕微鏡で観察した結果を示す顕微鏡写真を含む説明図である。

【図6】基板温度に対する $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の成膜速度と屈折率の変化を示した特性図である。

【図7】ピスマスチタン酸化物薄膜の断面を透過型電子顕微鏡で観察した結果を模式的に示す説明図である。

【図8】シリコン基板の上に形成されたピスマスとチタンとを含む金属酸化物層の断面状態を透過型電子顕微鏡により観察した結果を模式的に示す断面図である。

【図 9】ルテニウム電極層の上に形成されたヒメヘキサゴンを含む金属酸化物層の断面状態を透過型電子顕微鏡により観察した結果を示す顕微鏡写真である。

【図 10】ルテニウム電極層の上に形成されたビスマスとチタンとを含む金属酸化物層の断面状態を透過型電子顕微鏡により観察した結果を模式的に示す断面図である。

【図 11】積層構造の絶縁層における電気的特性を示す特性図である。

【図 12】ルテニウム電極層の上に、五酸化タンタル層、二酸化シリコン層、五酸化タンタル層の順に積層された絶縁層を介して形成されたビスマスとチタンとを含む金属酸化物層の断面状態を透過型電子顕微鏡により観察した結果を示す顕微鏡写真である。

【図 13】ルテニウム電極層の上に、五酸化タンタル層、二酸化シリコン層、五酸化タンタル層の順に積層された絶縁層を介して形成されたビスマスとチタンとを含む金属酸化物層の断面状態を透過型電子顕微鏡により観察した結果を模式的に示す断面図である。

【図 14】図 1 に示す素子の下部電極層 103 と上部電極 107 との間に電圧を印加したときの電流変化の状態を示す特性図である。

【図 15】図 1 に示す素子におけるデータ保持される時間について説明するための説明図である。

【図 16】本発明の他の実施の形態における機能素子の構成例を模式的に示す断面図である。

【図 17】本発明の他の実施の形態における機能素子の構成例を模式的に示す断面図である。

【図 18】本発明の他の実施の形態における機能素子の構成例を模式的に示す断面図である。

【図 19】本発明の他の実施の形態における機能素子の構成例を模式的に示す断面図である。

【図 20】本発明の他の実施の形態における機能素子の構成例を模式的に示す断面図である。

【図 21】本発明の他の実施の形態における機能素子の構成例を模式的に示す断面図である。

【図 22】本発明の他の実施の形態における機能素子の適用例を模式的に示す平面図である。

【図 23】下部電極層 103 と上部電極 107 との間に流れる電流値と、電極間に電流検出用の電圧を印加したときに測定される電流との関係を示す特性図である。

【図 24】図 1 に示す素子をパルス電圧により駆動する動作例を示すタイミングチャートである。

【図 25】図 1 に示す素子に、パルス電圧の印加を繰り返して各パルス電圧印加の後に電流の値を測定した結果を示す特性図である。

【図 26】図 1 に示す素子を電流を制御するスイッチ素子として用いる場合について説明する説明図である。

【図 27】図 1 に示す素子を電流を制御するスイッチ素子として用いる場合の制御シーケンスを示すタイミングチャートである。

【図 28】図 1 に示す素子の多値動作について説明するための説明図である。

【図 29】スタック型キャパシタを持つ F e R A M の構成例を示す構成図である。

【図 30】M F I S 型 F e R A M の構成例を示す構成図である。

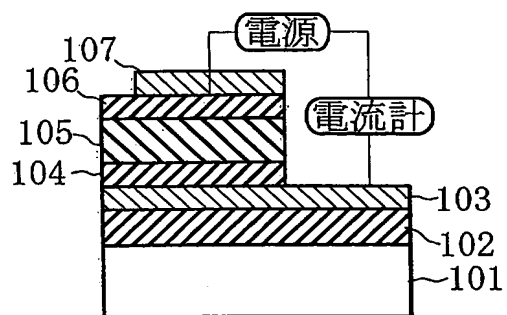
【図 31】従来よりある強誘電体を用いたメモリ素子の構成例を示す構成図である。

#### 【符号の説明】

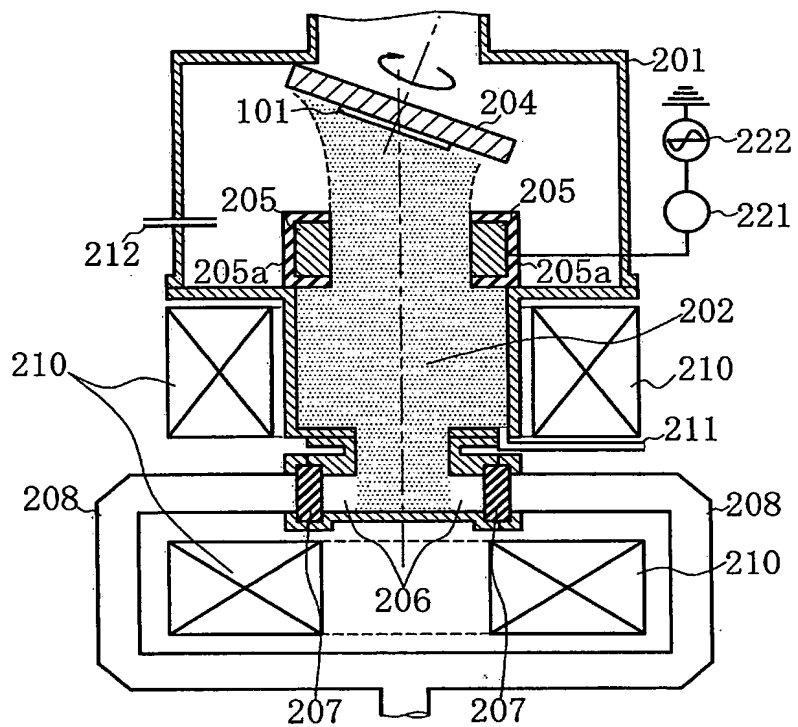
【0194】

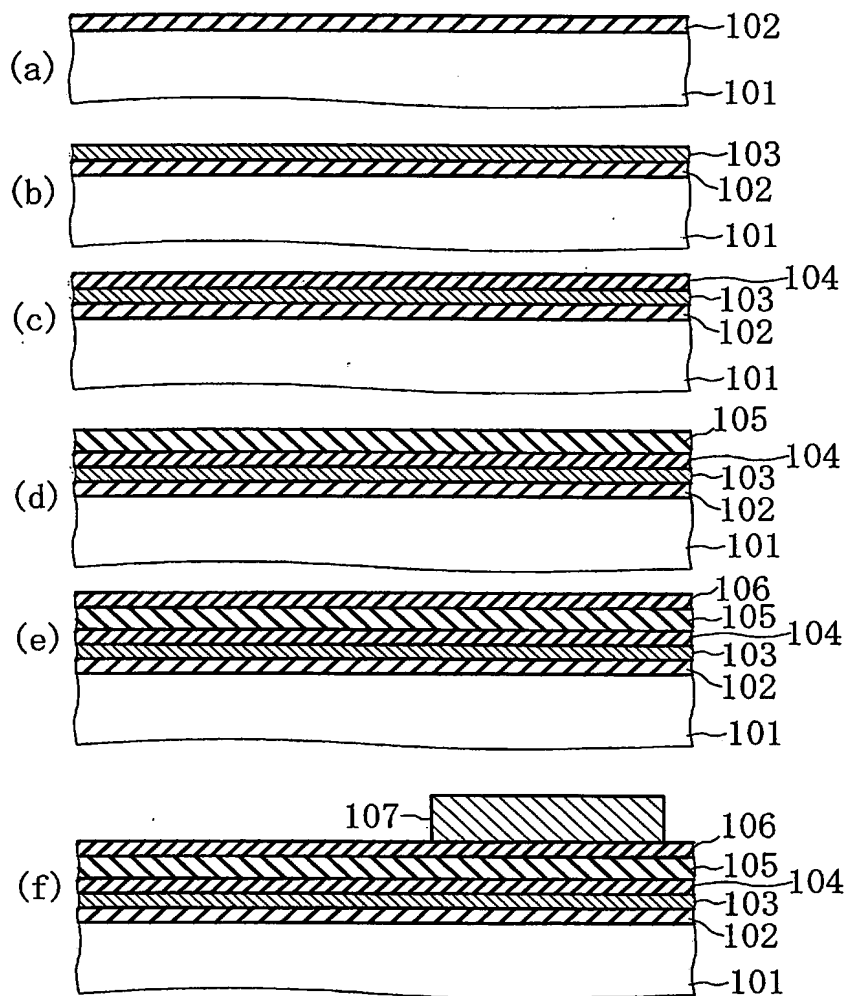
101 … 基板、102 … 絶縁層、103 … 下部電極層、104 … 絶縁層（第 1 絶縁層）、105 … 金属酸化物層、106 … 絶縁層（第 2 絶縁層）106、107 … 上部電極、151 … 基部層、152 … 微結晶粒、153 … 柱状結晶部、154 … 金属酸化物単一層。

【図 1】

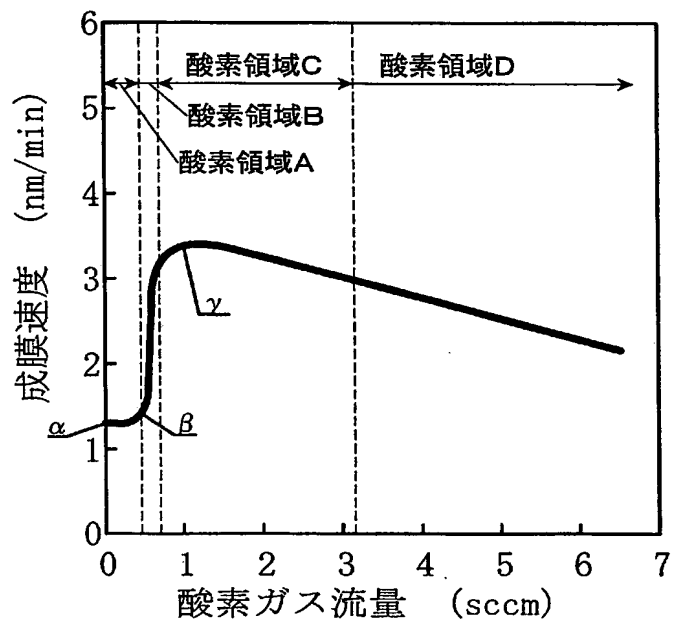


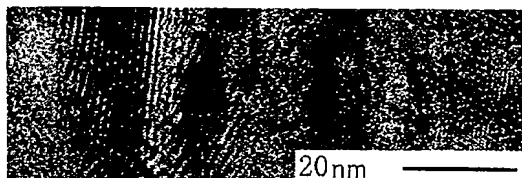
【図 2】



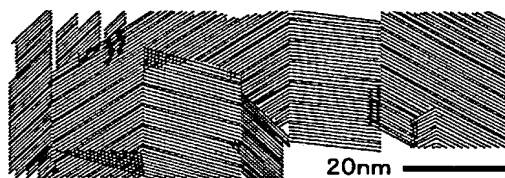


【図 4】





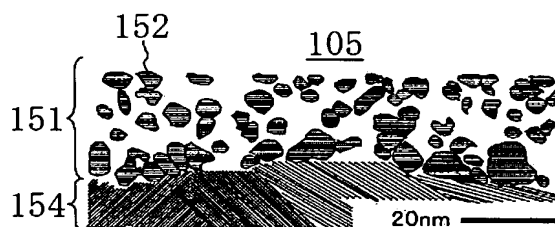
(a)



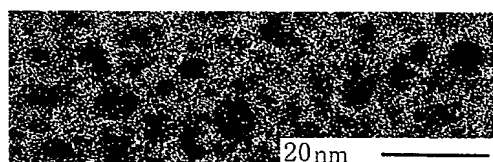
(a')



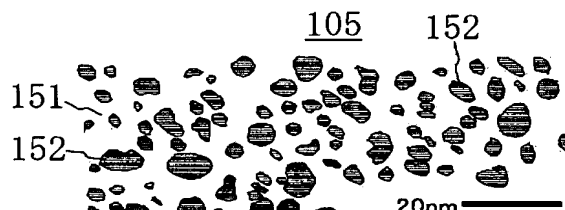
(b)



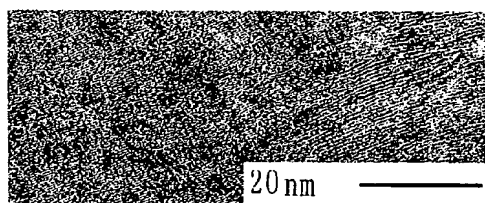
(b')



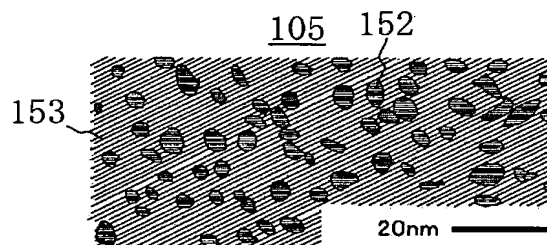
(c)



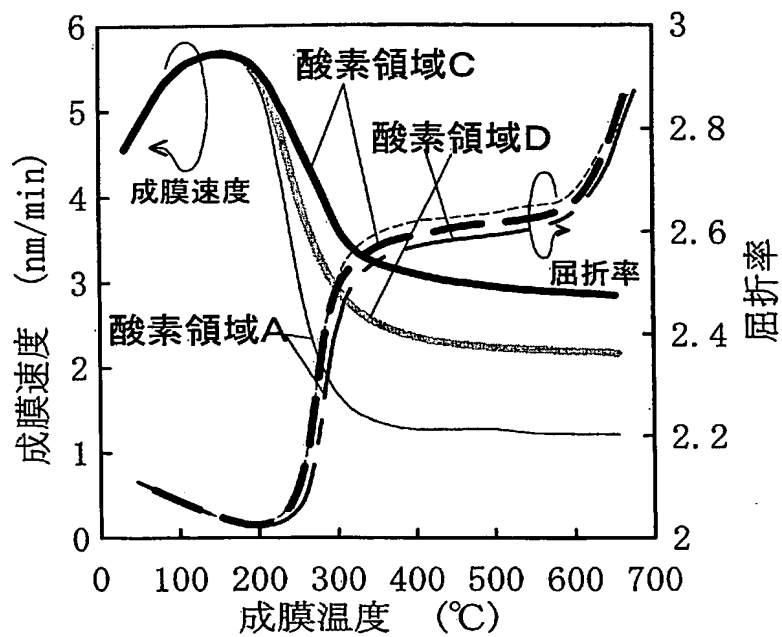
(c')



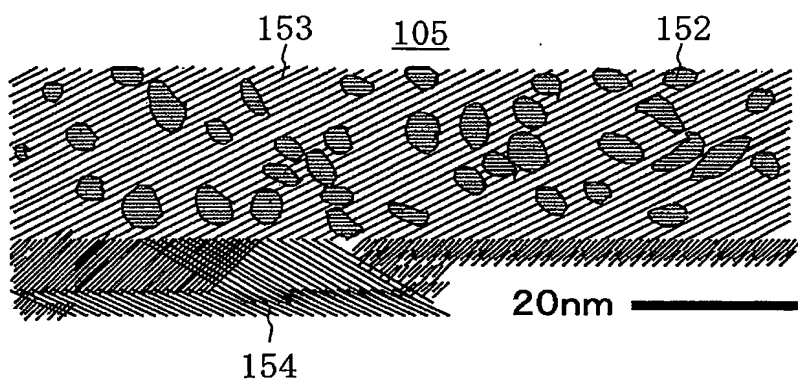
(d)



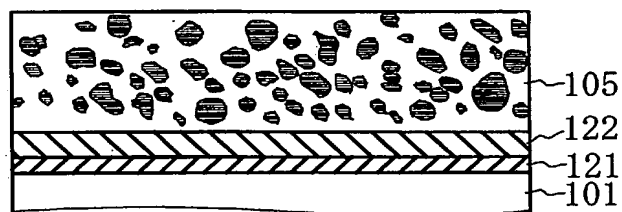
(d')

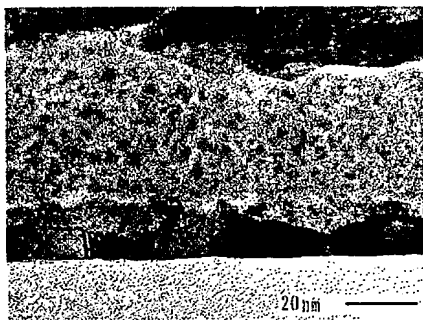


【圖 7】

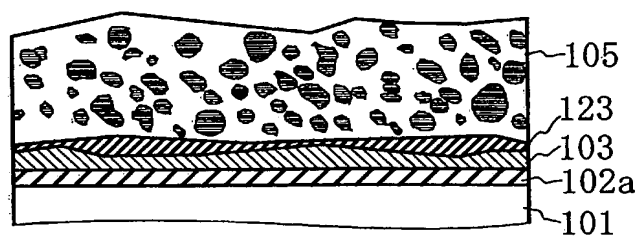


【圖 8】

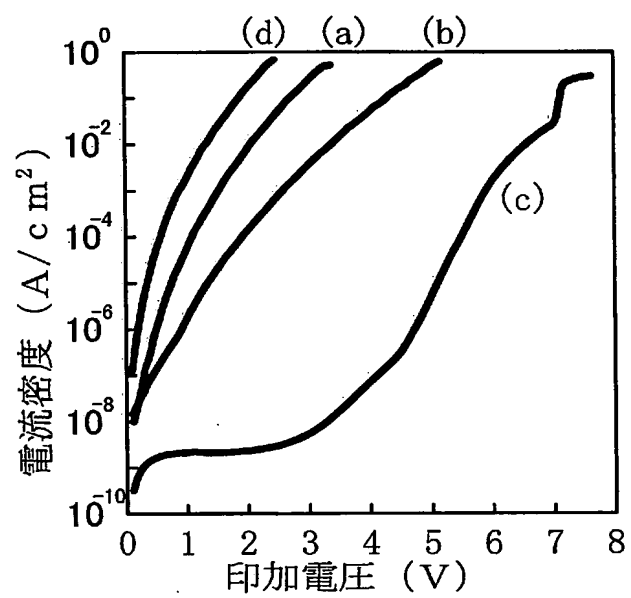


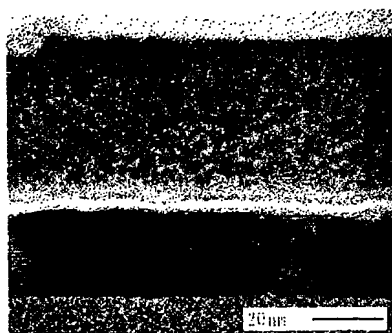


【図 1 0】

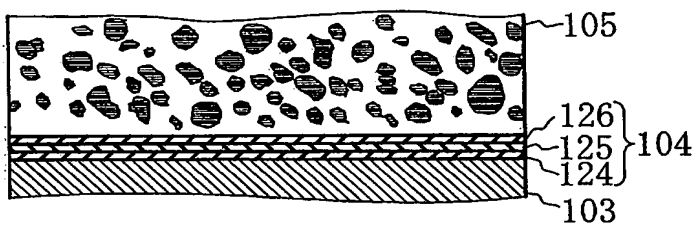


【図 1 1】

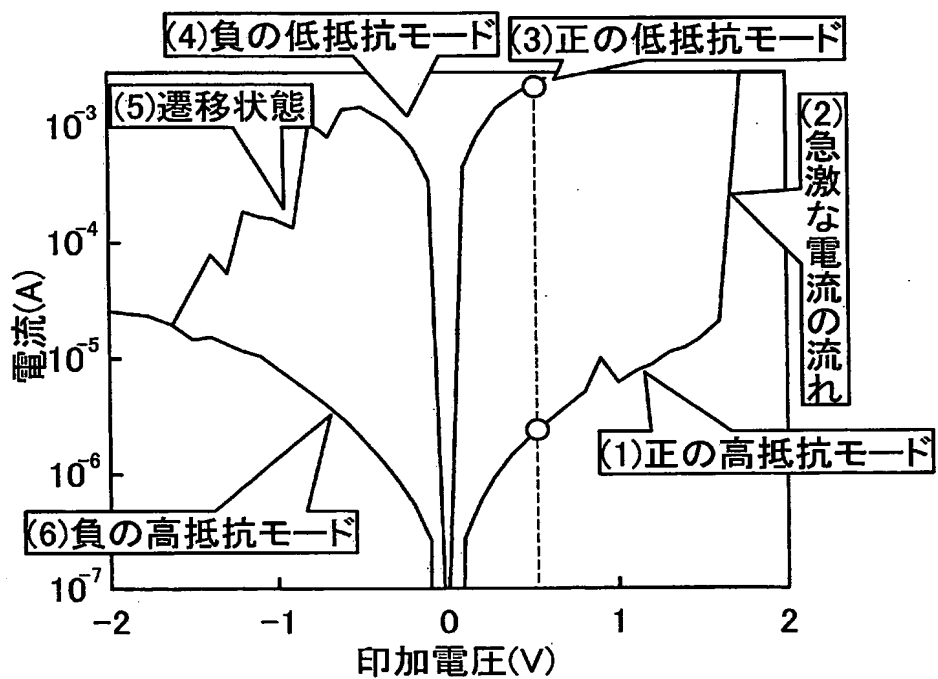




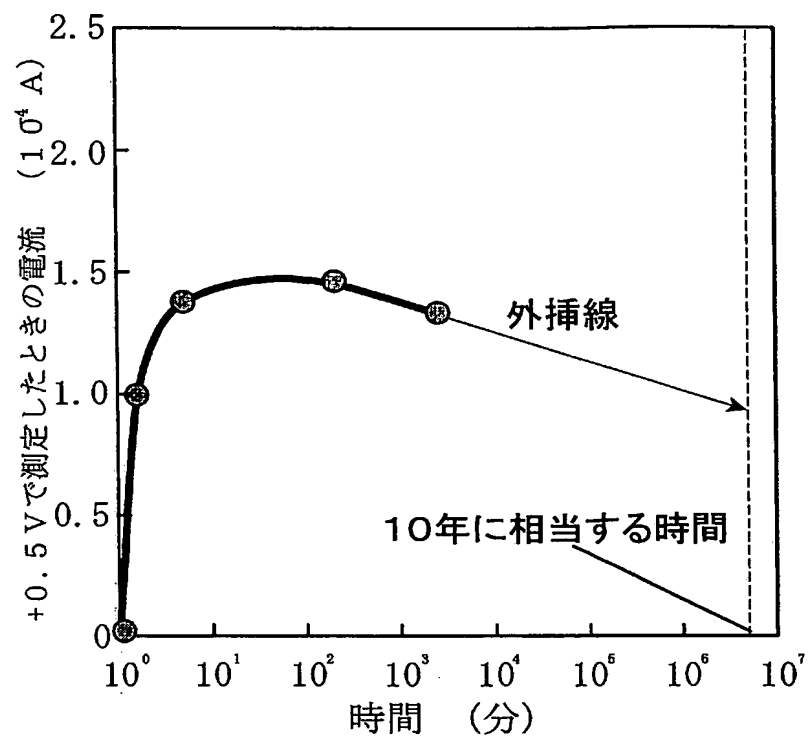
【図 1 3】



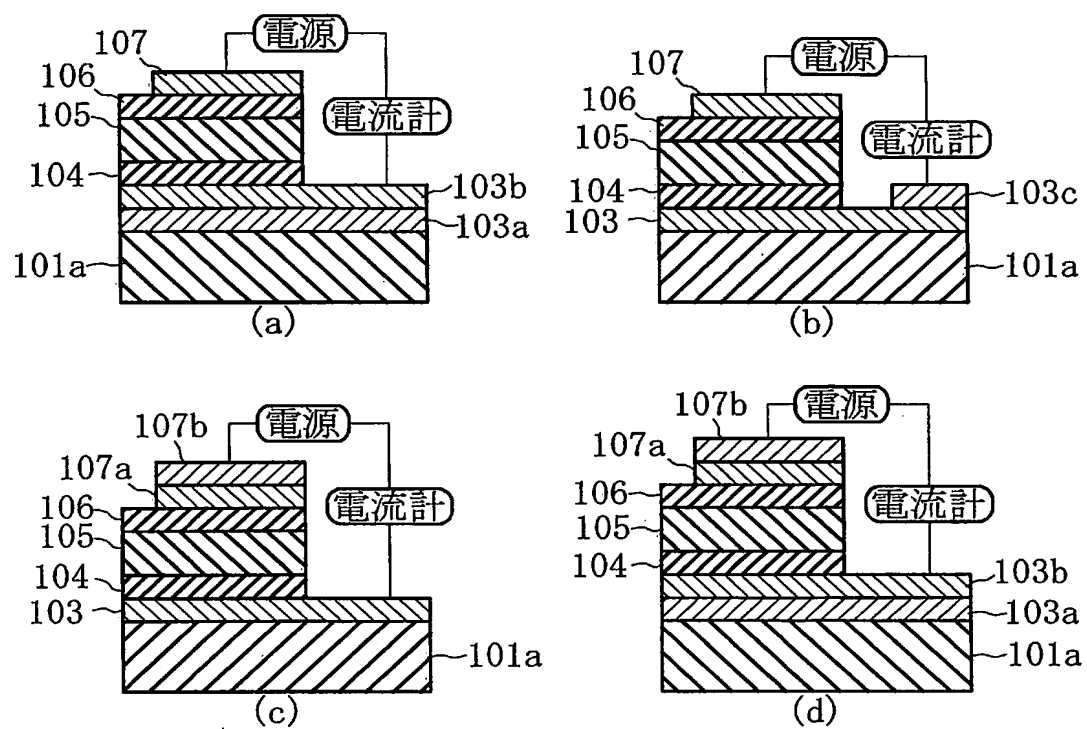
【図 1 4】

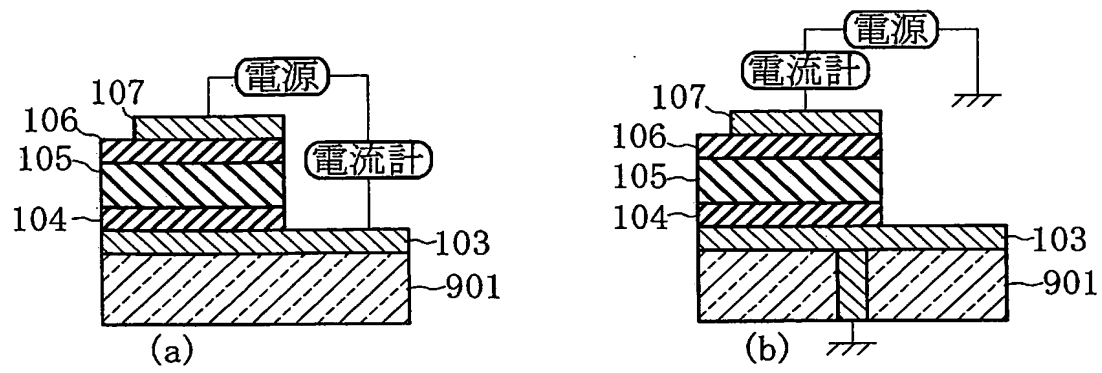




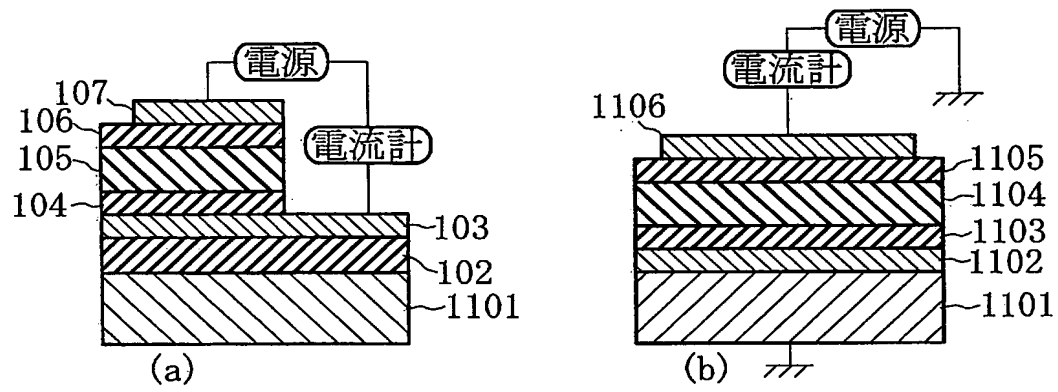


【図 16】

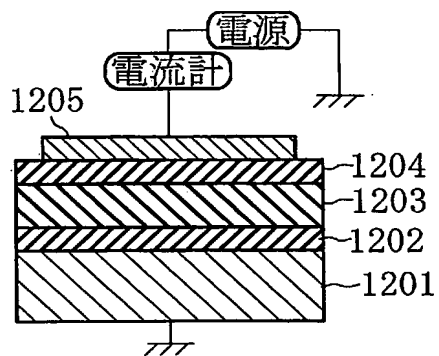


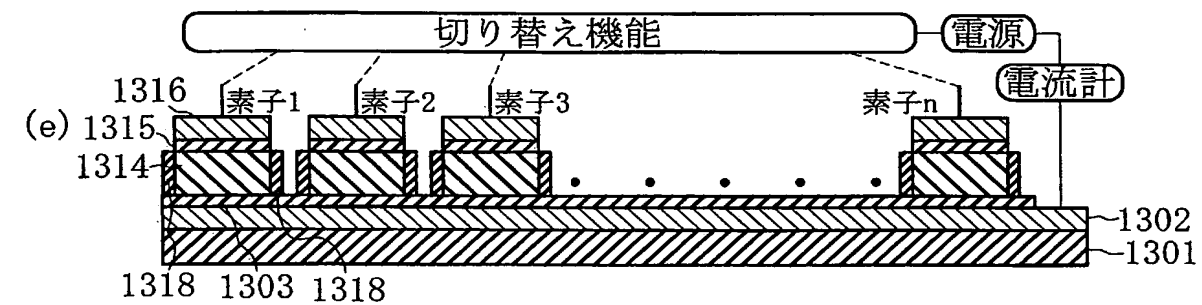
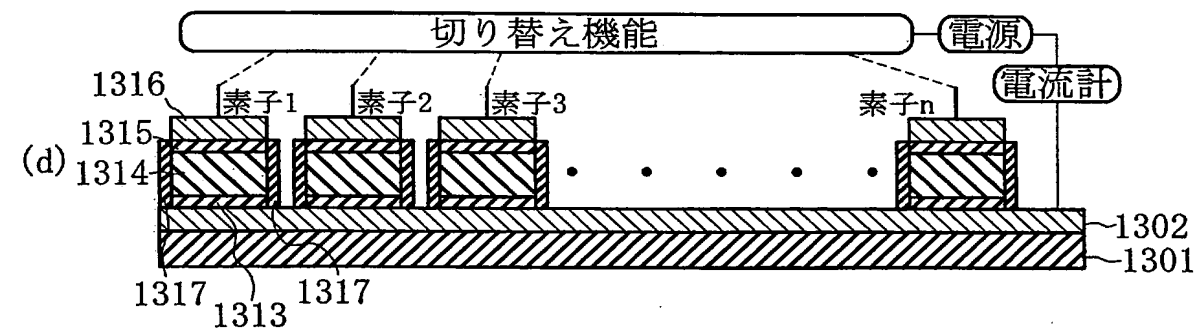
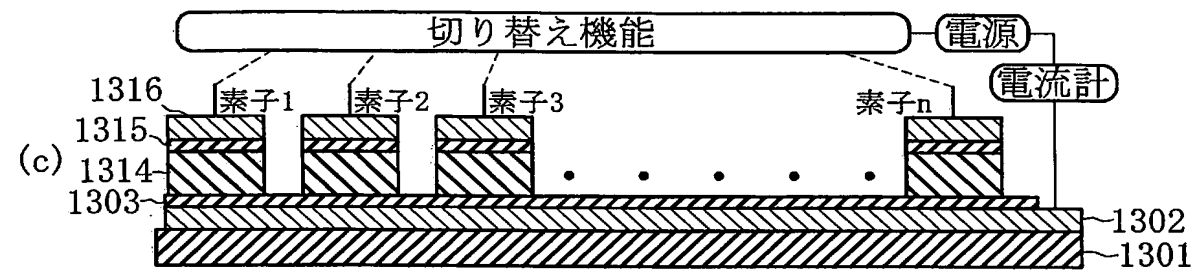
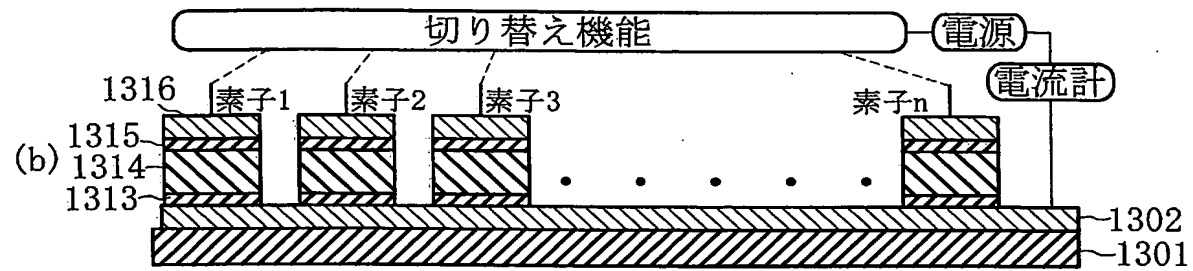
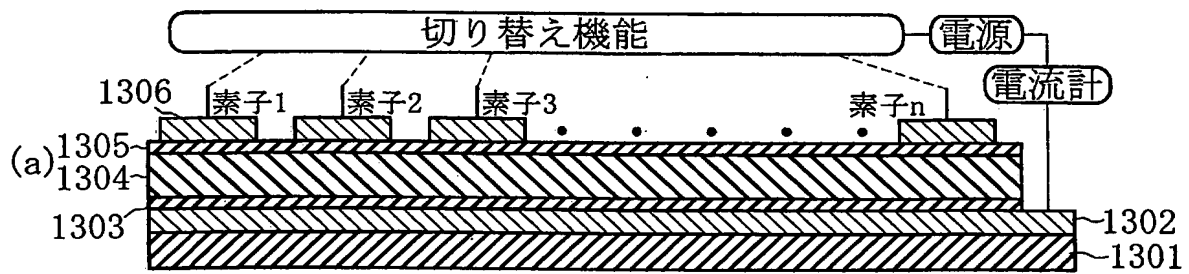


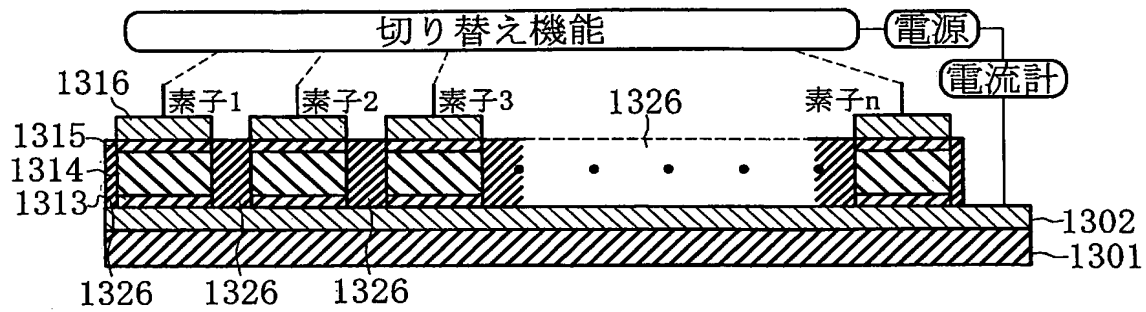
【 図 1 8 】



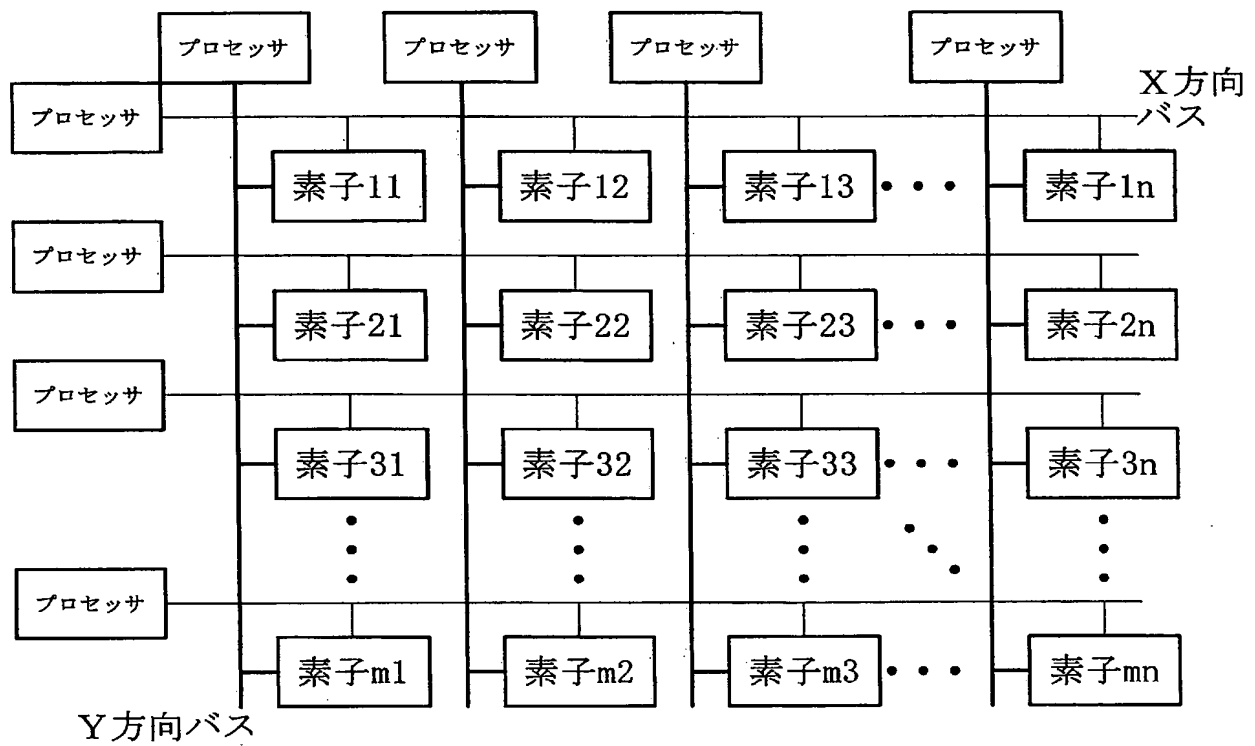
【 図 1 9 】



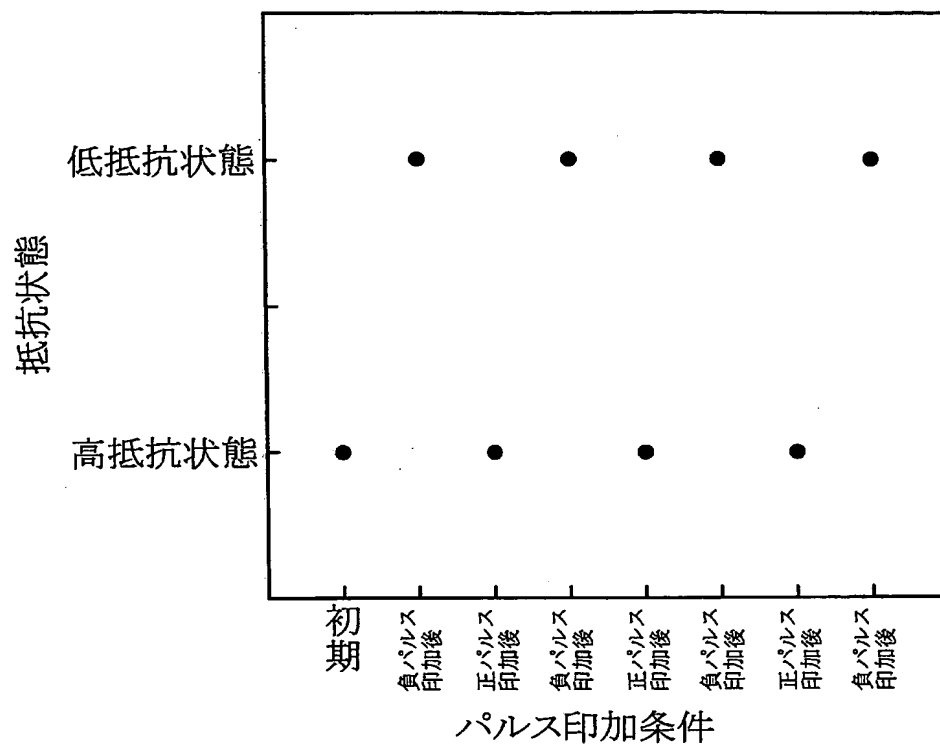




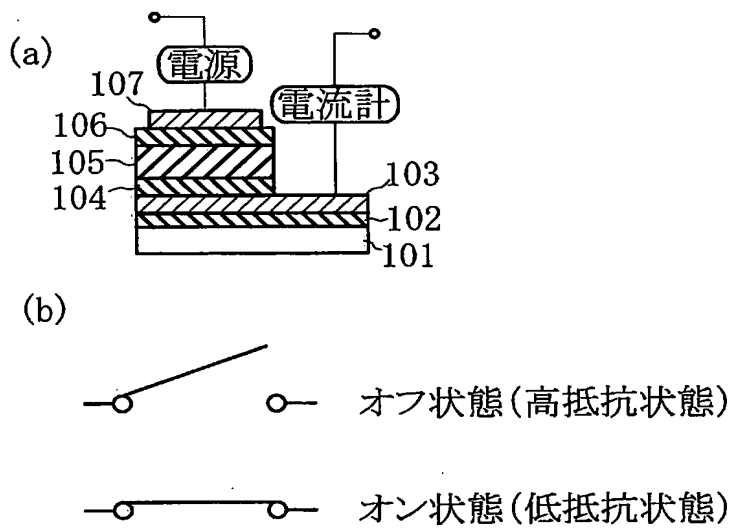
【図 2 2】

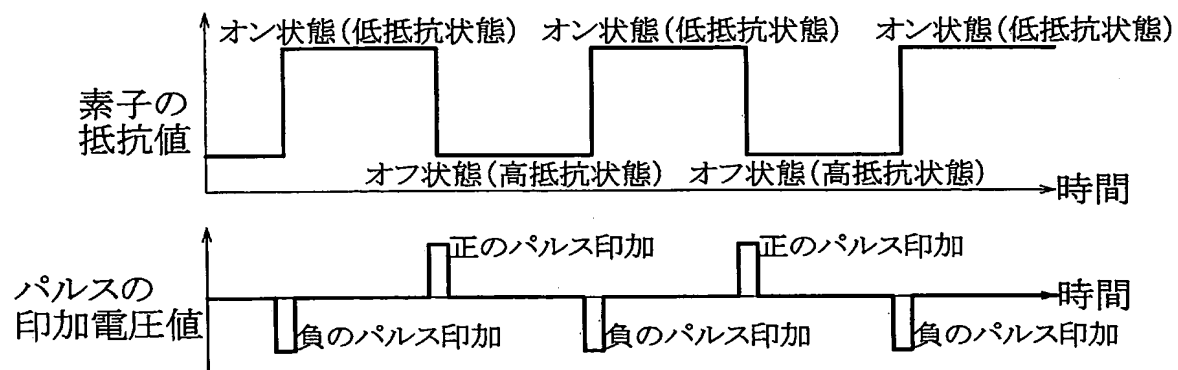




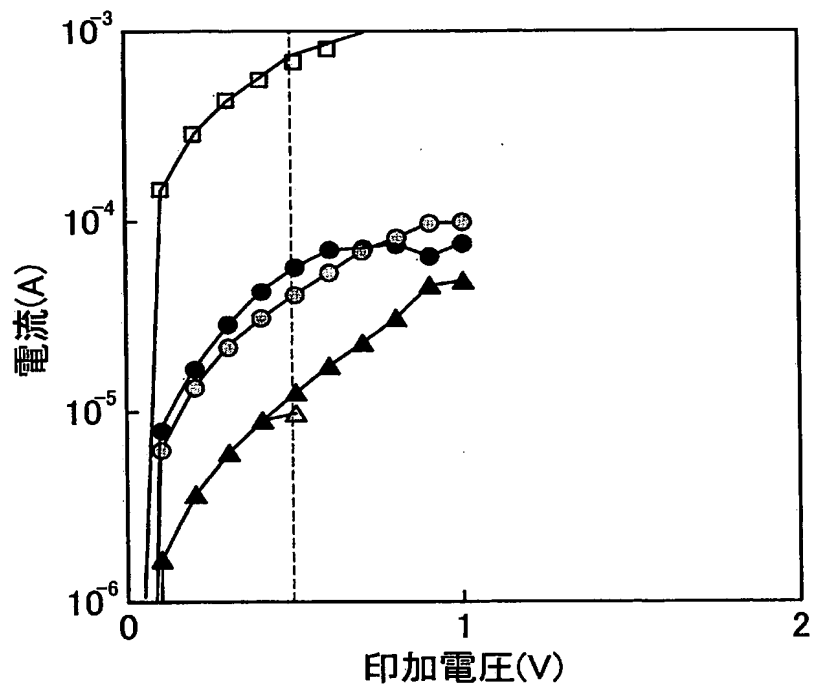


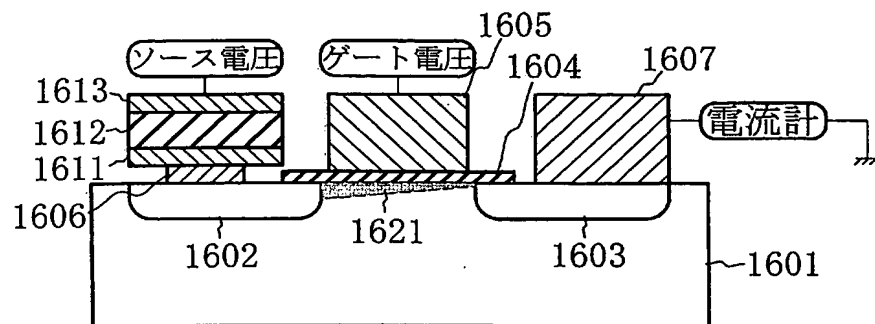
【図 2 6】



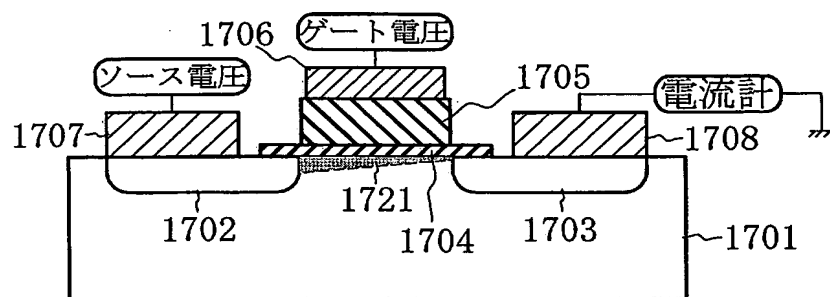


【図 28】

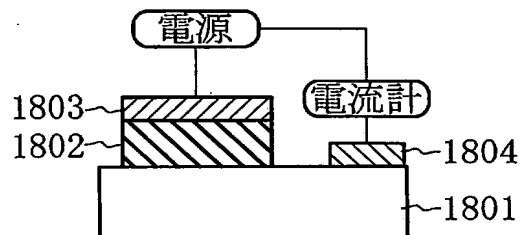




【図 30】



【図 31】





【要約】

【課題】 より安定に記憶保持が行えるメモリ装置が構成できるなど、強誘電体材料などの金属酸化物層を用いて安定した動作が得られる機能素子を提供する。

【解決手段】 強誘電体層 105 を絶縁層 104 と絶縁層 106 とで挟み、これらを下部電極層 103 と上部電極 107 とで挟み、下部電極層 103 と上部電極 107 との間に所定の電圧（DC，パルス）を印加して強誘電体層 105 の抵抗値を変化させ、安定な高抵抗モードと低抵抗モードを切り替えれば、メモリ動作が得られる。読み出しは、上部電極 107 に、所定の電圧を印加したときの電流値を読み取ることで容易に行うことができる。

【選択図】 図 1

0 0 0 0 0 4 2 2 6

19990715

住所変更

5 9 1 0 2 9 2 8 6

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

日本電信電話株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/013413

International filing date: 21 July 2005 (21.07.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2005-006254  
Filing date: 13 January 2005 (13.01.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 25 August 2005 (25.08.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**